日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日 Date of Application:

2001年 3月16日

出 願 番 号 Application Number:

特願2001-075241

出 願 人 Applicant(s):

株式会社日立製作所

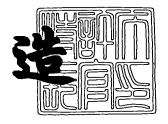
USSN: 09/940,984 MATTINGLY, STANGER + MALUR (703) 684-1120

DKT: ASA- 1028

2001年 8月17日

特 許 庁 長 官 Commissioner, Japan Patent Office





特2001-075241

【書類名】 特許願

【整理番号】 1100022301

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01D 53/70

【発明の名称】 過弗化物の処理方法及びその処理装置

【請求項の数】 16

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市幸町三丁目1番1号

株式会社 日立製作所 日立事業所内

【氏名】 玉田 愼

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市幸町三丁目1番1号

株式会社 日立製作所 日立事業所内

【氏名】 李 洪勲

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市幸町三丁目1番1号

株式会社 日立製作所 日立事業所内

【氏名】 入江 一芳

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市幸町三丁目1番1号

株式会社 日立製作所 日立事業所内

【氏名】 芝野 芳樹

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県日立市大みか町七丁目2番1号

株式会社 日立製作所 電力・電機開発研究所内

【氏名】 菅野 周一

【特許出願人】

【識別番号】 000005108

【氏名又は名称】 株式会社 日立製作所

特2001-075241

【代理人】

【識別番号】 100075096

【弁理士】

【氏名又は名称】 作田 康夫

【電話番号】

03-3212-1111

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 013088

【納付金額】

21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】

明細書 1

【物件名】

図面 1

【物件名】

要約書 1

【プルーフの要否】

要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 過弗化物の処理方法及びその処理装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】

過弗化物を含むガスに含まれるその過弗化物を分解し、前記過弗化物の分解により生じた酸性ガスを含む排ガスを、噴射された気体の噴流により吸引して排出することを特徴とする過弗化物の処理方法。

【請求項2】

過弗化物を含むガスに含まれるその過弗化物を分解し、前記過弗化物の分解により生じた酸性ガスを含む排ガスを、水及びアルカリ溶液の一方に接触させて前記酸性ガスを除去し、水及びアルカリ溶液の一方に接触した後において前記排ガスに含まれるミストを分離し、そのミストが分離された前記排ガスを噴射された気体の噴流により吸引し、吸引された前記排ガスを排出することを特徴とする過弗化物の処理方法。

【請求項3】

前記過弗化物の分解に触媒を用いる請求項1または請求項2記載の過弗化物の 処理方法。

【請求項4】

前記排ガスを、噴射された気体の噴流により吸引して排出することが、エゼクターにより行われる請求項1ないし請求項3のいずれかに記載の過弗化物の処理方法。

【請求項5】

過弗化物を含み半導体製造装置から排出された排ガスに含まれるその過弗化物を分解し、前記過弗化物の分解により生じた酸性ガスを含む排ガスを、噴射された気体の噴流により吸引して排出することを特徴とする半導体製造装置の排ガス処理方法。

【請求項6】

過弗化物を含み半導体製造装置から排出された排ガスに含まれるその過弗化物 を分解し、前記過弗化物の分解により生じた酸性ガスを含む排ガスを、水及びア ルカリ溶液の一方に接触させて前記酸性ガスを除去し、水及びアルカリ溶液の一方に接触した後において前記排ガスに含まれるミストを分離し、ミストが分離された前記排ガスを噴射された気体の噴流により吸引し、吸引された前記排ガスを 排出することを特徴とする半導体製造装置の排ガス処理方法。

【請求項7】

前記過弗化物の分解に触媒を用いる請求項5または請求項6記載の過弗化物の 処理方法。

【請求項8】

前記排ガスを、噴射された気体の噴流により吸引して排出することが、エゼクターにより行われる請求項5ないし請求項7のいずれかに記載の半導体製造装置の排ガス処理方法。

【請求項9】

前記過弗化物を含むガスが供給され、前記過弗化物を分解する過弗化物分解装置と、前記過弗化物の分解により生成された酸性ガスを含む排ガスを、噴射された気体の噴流により吸引して排出するガス吸引装置とを備えたことを特徴とする過弗化物の処理装置。

【請求項10】

過弗化物を含むガスが供給され、前記過弗化物を分解する過弗化物分解装置と、前記過弗化物の分解により生成された酸性ガスを含む排ガスから、前記酸性ガスを除去する酸性ガス除去装置と、前記酸性ガス除去装置内の排ガスを、噴射された気体の噴流により吸引して排出するガス吸引装置とを備えたことを特徴とする過弗化物の処理装置。

【請求項11】

前記酸性ガスを含む前記排ガスと水及びアルカリ溶液の一方とを接触させて前記酸性ガスを除去する前記酸性ガス除去装置と、前記ガス吸引装置によって吸引されて前記酸性ガス除去装置より排出された前記排ガスから、ミストを分離するミスト分離装置とを備えた請求項10記載の過弗化物の処理装置。

【請求項12】

前記酸性ガス除去装置及び前記ミスト分離装置の下方に配置されて前記酸性ガ

ス除去装置から排出された前記水及びアルカリ溶液の一方を受入れるタンクと、 前記ミスト分離装置で分離されたミストを前記タンクに導く排出管とを備えた請 求項11記載の過弗化物の処理装置。

【請求項13】

前記過弗化物分解装置が前記過弗化物の分解に作用する触媒を充填している請求項 9 ないし請求項 1 2 のいずれかに記載の過弗化物の処理装置。

【請求項14】

前記触媒が、A1酸化物を含み、更にZn, Ni, Ti, F, Sn, Co, Zr, Ce, Si及びPtから選ばれた少なくとも1つの酸化物を含んでいる請求項13記載の過弗化物の処理装置。

【請求項15】

前記ガス吸引装置が、エゼクターである請求項9ないし請求項14のいずれか に記載の過弗化物の処理装置。

【請求項16】

前記エゼクターに供給される駆動用ガスの圧力が設定圧力を越えたとき前記エゼクターへの前記駆動用ガスの供給を停止させる手段を備えた請求項15記載の過弗化物の処理装置。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、過弗化物の処理方法及びその処理装置に係り、特に半導体製造装置から排出された過弗化物を分解するのに好適な過弗化物の処理方法及びその処理 装置に関する。

[0002]

【従来の技術】

過弗化物 (Perfluorocompound) は、 CF_4 , CHF_3 , C_2F_6 , CH_2F_2 , C_3F_8 , C_5F_8 , SF_6 , NF_3 などの、塩素を含まない、カーボンとフッ素,カーボンと水素とフッ素,硫黄とフッ素、及び窒素とフッ素の化合物質の総称である。過弗化物 (PFCという) は、ガスであり、半導体製造プロセスにおいてエ

ッチング用ガス,クリーニング用ガスとして使用されている。PFCは、寿命が長く(C_2F_6 で10,000年, SF_6 で3,200年)、温暖化係数が大きい地球温暖化ガスであり、大気放出の規制対象となっている。このため、PFCを分解する種々の方法が検討されている。その分解方法の1つが、特開平11-70322号公報及び特開平11-319485号公報に記載されている。すなわち、PFCを、触媒を利用して加水分解し、PFCの分解によって生じる分解ガスを含む排ガスを、水(あるいはアルカリ溶液)で洗浄し、その後、その排ガスを、ブロワを用いて排気することが記載されている。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】

半導体製造工場は、半導体製造装置を連続運転して半導体を製造している関係上、半導体製造にかかわる装置は高い信頼性が求められる。エッチング装置からの排ガス中に含まれているPFCを処理する装置も、故障すると接続されている数台のエッチング装置が停止するためより高い信頼性が求められている。

[0004]

本発明の目的は、装置に対する保守点検の頻度をより低減できる過弗化物の処理方法及びその処理装置を提供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】

上記の目的を達成する本発明の特徴は、過弗化物の分解により生じた酸性ガスを含む排ガスを、噴射された気体の噴流により吸引して排出することにある。噴射された気体の噴流により吸引して排出するため、使用されるガス吸引装置は駆動部がなく、保守点検の頻度は著しく低減される。これは、過弗化物処理装置に対する保守点検頻度の著しい低減につながり過弗化物処理装置の稼働率を向上させる。特に、過弗化物を含む排ガスが半導体製造装置から排出される排ガスである場合には、過弗化物処理装置の保守点検頻度の低減は半導体製造装置の稼働率の向上につながり、半導体の製造効率を著しくアップする。ガス吸引装置としては、エゼクターを用いることが望ましい。

[0006]

好ましくは、過弗化物の分解により生じた酸性ガスを含む排ガスを、水及びアルカリ溶液の一方に接触させるため、酸性ガスを簡単に排ガスから除去することができる。また、水及びアルカリ溶液の一方に接触により生じたミストを排ガスから分離することによって、下流側にあってその排ガスと接触する機器及び管路(またはダクト)の腐食を著しく低減できる。

[0007]

好ましくは、酸性ガス除去装置及びミスト分離装置の下方に、酸性ガス除去装置から排出された水及びアルカリ溶液の一方を受入れるタンクを配置するとよい。酸性ガス除去装置から排出される水またはアルカリ溶液は、重力により簡単にタンク内に集めることができる。更には、ミスト分離装置で分離されたミストを排出管を通して重力により簡単にタンクに排出できる。水またはアルカリ溶液、及び分離されたミストの収集に動力が不要であり、過弗化物処理装置の構成が単純化できる。

[0008]

過弗化物の分解を触媒を用いて行い、その触媒として、A1酸化物を含み、更にZn, Ni, Ti, F, Sn, Co, Zr, Ce, Si及びPtから選ばれた少なくとも1つの酸化物を含んでいる触媒を用いることが望ましい。このような触媒を用いることによって、 $200\sim800$ Cの低い温度で過弗化物を効率良く分解することができる。特に、触媒は、 $NiA1_2O_4$, $ZnA1_2O_4$ のようにA1を含む複合酸化物の形態で用いることが望ましい。

[0009]

【発明の実施の形態】

本発明の発明者等は、PFCを分解し、分解処理後の排ガスを処理し排気する 一連の処理装置を開発している中で、処理後の排ガスを排気するブロワーが排ガ ス中に残存する酸性ガス (PFCの分解により発生)により腐食し易く、これが 過弗化物処理装置 (PFC処理装置)の稼働率を向上する上で非常に重要である ことを知った。上記ブロワーの腐食についての発明者等の検討結果を以下に説明 する。

[0010]

特開平11-70322号公報に記載されている触媒を用いてPFCを分解すると、分解ガスが発生する。すなわち、 CF_4 が分解すると CO_2 及びHFが発生し、 SF_6 の分解により SO_3 及びHFが発生し、 NF_3 の分解により NO_2 (NO,NO_2)及びHFが発生する。このように、PFCの分解により各種の酸性ガス(HF, SO_3 , NO_2)が生成される。以上の分解反応が下記に(1)式,(2)式及び(3)式に示される。

[0011]

$$CF_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4HF \tag{1}$$

$$SF_6 + 3H_2O \rightarrow SO_3 + 6HF$$
 (2)

$$2NF_3 + 3H_2O \rightarrow NO + NO_2 + 6HF$$
 (3)

PFCの分解ガスである酸性ガス (SO₃, HF, NO, NO₂) は、排ガス洗 浄塔内で水 (またはアルカリ溶液) に吸収され、排ガスから除去される。しかし 、発明者等の実験の結果、少量の酸性ガス以外に、酸性ガスのミストが排ガス洗 浄塔から排ガスと共に排出されていることが確認された。例えば、SF₆を0.5 %含む排ガスを60リットル/min で触媒を充填した触媒カートリッジ内に供給 して SF_6 を分解した場合には、触媒カートリッジからの排ガス(SO_3 を含む) が供給される排ガス洗浄塔からは、約150 c c/H r の水分(SO3 ミスト) が排出された。酸性ガス成分は、その周囲に水分を付着させてミストしてキャリ オーバーする。水分を伴った SO_3 ミストがブロワー内に導かれると、ブロワー のインペラー室内でこれらの SO_3 ミストの凝縮がおこり、更に SO_3 が水分に 溶け込んで硫酸溶液となる。この硫酸溶液がブロワーを腐食させるのである。 PFCとして NF_3 が用いられた場合には、ブロワー内で硝酸溶液が生成され、 ブロワーは硝酸溶液によって腐食される。このため、耐食性コーティングを施し たブロワーを使用しても、ブロワーの軸受け部等は耐食化できず、ブロワーを長 期間にわたって運転することができない。運転を停止してのブロワーの保守点検 の頻度が多くなり、PFC処理装置の稼働率が低くなる。

[0012]

排ガス洗浄塔からブロワーへの、腐食の原因となる酸性ガスのミスト(酸性ガスミスト)の搬出を防止するために、ミスト分離装置を設置することが提案され

た。しかし、ミスト分離装置の設置によっても、酸性ガスミスト(硫酸ミスト、 硝酸ミスト)を100%除去することは困難であった。ミスト分離装置で取除か れなかった酸性ガスミストが、前述したように、ブロワーを腐食させる。

[0013]

発明者等は、排ガス洗浄塔で除去されないで排出される酸性ガスだけでなく、酸性ガスミストがブロワーに導かれることが、ブロワーに腐食が生じる原因であることを新たに究明した。酸性ガスミストはミスト分離装置で完全に除去することが困難である。また、ブロワーの腐食は、半導体の製造に悪影響を与える、運転を停止したブロワーの点検、清掃、部品交換等の保守点検の頻度を増大させる。このために、発明者等は、ブロワーに替えて駆動部がないガス排出装置を設置する必要があるとの結論に達し、噴射された気体の噴流によりガスを吸引するガス排出装置(例えば、エゼクター)を適用することにした。

[0014]

噴射された気体の噴流によりガスを吸引するガス排出装置を適用した、PFC 処理装置の具体例を以下に説明する。

[0015]

まず、PFC処理装置を適用した半導体製造施設の概略を、図2を用いて説明する。半導体製造施設は、半導体製造装置、及び半導体製造装置から排出される排ガスを処理する排ガス処理設備を備えている。半導体製造装置としては、例えば、エッチングチャンバー68及び69を備えたエッチング装置67、及びエッチングチャンバー71及び72を備えたエッチング装置70が設置される。排ガス処理設備としては、エッチングチャンバー68,69,71及び72から排出される、PFCを含む排ガスを処理するPFC処理装置1が用いられる。エッチングチャンバー68,69,71及び72のそれぞれに接続されるガス排出管74A,74B,74C及び74Dは、1本の配管40にまとめられる。PFC処理装置1は、配管40に接続され、配管49によって排気ダクト75に接続される。真空ポンプ73A,73B,73C及び73Dが、ガス排出管74A,74B,74C及び74Dに設置される。

[0016]

エッチングガスであるPFCガスが、真空に減圧されたエッチングチャンバー 68,69,71及び72内にそれぞれ供給される。PFCガスはプラズマ化さ れ、半導体の材料であるウエハーに対するエッチング処理をそれぞれ行っている 。エッチングチャンバー68,69,71及び72の各々に供給されるPFCガ スの一部(10~30%)は、各エッチングチャンバー内でのエッチング処理に より消費される。真空ポンプ73A,73B,73C及び73Dをそれぞれ駆動 することにより、エッチングチャンバー68,69,71及び72のそれぞれか らの排ガスは、ガス排出管74A、74B、74C及び74Dを通って配管40 内で合流し、PFC処理装置1内に供給される。その排ガスは、エッチングチャ ンバー68、69、71及び72内で消費されなかったPFCガスを含んでいる 。更に、その排ガスは、各エッチングチャンバー内でPFCガスより副次的に発 生したHF、及びウエハーを削ることにより発生する SiF_4 等も含んでいる。 エッチングチャンバー68,69,71及び72内を負圧にする真空ポンプ73A 73B,73C及び73D内に、軸受け部等を腐食性の酸性ガスであるHFか ら保護するために、 N_2 ガスが軸受け部を通して供給される。このため、PFC処理装置1に導かれる排ガス中のPFC濃度は、約0.5 %である。そのPFC ガスは、PFC処理装置1によって分解される。PFC処理装置1から排出され た排ガスは、配管49を経て排気ダクト75に排出される。PFC処理装置1に 供給される排ガス中のPFC濃度、及びPFC処理装置1から排出された排ガス 中のPFC濃度が測定される。処理装置1から排出された排ガスのPFC濃度を 監視し、その濃度が設定濃度を超えた場合には警報を発する。更に、PFC処理 装置1の入口側と出口側のPFC濃度による分解率から、触媒反応の健全性ない しは触媒劣化による交換時期をチエックする。

[0017]

以下、半導体製造プロセスからの排ガス処理に適用したPFC処理装置の複数の実施例を、以下に詳細に説明する。各実施例の図面を通し、同等の構成要素には同一の符号を付してある。

[0018]

本発明の好適な一実施例であるPFC処理装置を、図1を用いて説明する。本

実施例のPFC処理装置1は、ケイ素除去装置,反応器2,冷却室6,排水タンク12,排ガス洗浄塔13,サイクロン16及びエゼクター24を備える。ケイ素除去装置は、入口充填塔8及びスプレイ塔10を有する。入口充填塔8は内部にラヒシリングのような充填物を充填した充填層9を有する。スプレイ塔10はスプレイ11を内部に備えている。配管40は入口充填塔8の充填層9よりも下方の空間に連絡される。入口充填塔8の充填層9よりも上方の空間は、配管41によってスプレイ塔10に接続される。反応器2は、内部に、触媒カートリッジ3及び加熱空間5を有する。触媒カートリッジ3は、内部に触媒が充填された触媒層を有する。使用された触媒は、A1の酸化物であるA1203を80%,Ni酸化物であるNiOを20%含んでいるアルミナ系触媒である。加熱空間5は、触媒カートリッジ3の上流側に形成される。加熱器4が、加熱空間5の位置で反応器2の外側に設けられる。反応器2に連絡される冷却室6は、内部にスプレイ7を有し、触媒カートリッジ3の下方に位置する。配管42はスプレイ塔10と加熱空間5を接続する。水(または水蒸気)を供給する配管43、及び空気を供給する配管44が、それぞれ加熱空間5に接続される。

[0019]

酸性ガス除去装置である排ガス洗浄塔13は、内部で、上方にスプレイ15を配置し、スプレイ15の下方にプラスチック製のラヒシリングを充填した充填層14を配置している。排ガス洗浄塔13に連絡される排水タンク12が、排ガス洗浄塔13の下方に位置する。排水タンク12は、配管45によって冷却室6に連絡される。入口充填塔8の充填層9よりも下方の空間に連絡される配管57は、図7に示すように、上方より排水タンク12内に挿入されている。配管57の排水タンク12内の部分には、水封構造を構成するフロート座58,フロート59及びフロートストッパ60が備えられている。環状のフロート座58は、配管57内でその下端部に設けられる。目の粗い金網であるフロートストッパ60は、フロート座58よりも上方で配管57内に設けられる。配管57内においては、フロート座58とフロートストッパ60との間に、フロート59が配置される。排水ポンプ80を備えた排水管46が、排水タンク12の底部に接続される。配管66は、排水ポンプ80の下流側で排水管46に接続され、更に、入口充

填塔8の充填層9よりも上方の空間に連絡される。入口充填塔8の充填層9より も下方で入口充填塔8の底部に接続される配管57が、排水タンク12内に挿入 される。

[0020]

ミスト分離装置であるサイクロン16の構成を図3及び図4を用いて説明する。サイクロン16は、内部に仕切り部7で仕切られた下部室19及び上部室20を有する。排ガス供給部38が、下部室19の内面の接線方向に伸びている。排ガス供給部38内の流路39は、下部室19に向かって絞られている。排ガス洗浄塔13の上端部に接続される配管47は、排ガス供給部38に接続される。仕切り部7を貫通する通路18が、下部室19と上部室20とを連絡する。下部室19の下端部に形成されるドレンロ23にはドレン配管53が接続され、ドレン配管53は排水タンク12に接続される。上部室20に形成されるドレンロ22は、ドレン配管54によって排水タンク12に連絡される。ミスト分離装置としては、サイクロン以外に、フィルタ、電機集塵機、活性炭吸着塔の使用が可能である。

[0021]

エゼクター24は、図5に示すように、エゼクターボディー25、噴射ノズル27及び排出ノズル34を備える。エゼクターボディー25は、内部空間26を内部に形成する。噴射ノズル27は、ノズル部28を有する。噴射部29は、図6に示すように、ノズル部28の先端部にねじ込まれている。内径が約2mmである噴射口30が噴射部29の内部に形成される。噴射部29は高耐食性でかつ高耐久性の金属またはセラミックで作られる。排出ノズル34は、内部に、排出通路35を有する。噴射ノズル27は、パッキング76を介してエゼクターボディー25の一端に対向して配置される。噴射ノズル27のノズル部28の先端は、エゼクターボディー25内に挿入されて、内部空間26内に位置する。噴射口30は、ノズル部28内に形成される流路31、及び内部空間26に連絡される。排出ノズル34は、パッキング37を介してエゼクターボディー25の他端に対向して配置される。排出ノズル34の排出通路35が、ノズル部28にねじ込まれた噴射部29と対向する。排出通路35の入口が内部空間26に連絡される

。排出通路35は、内部に流路断面積が最小になっているスロート部77を有する。排出通路35は、スロート部77から入口に向かって流路断面積が拡大し、スロート部77から排出口78に向かって流路断面積が拡大する。後者の流路断面積が拡大する度合は、前者のその度合よりも小さい。流入口33を有する押え板32がパッキング36を介して噴射ノズル27に対向して配置される。押え板32、噴射ノズル27、エゼクターボディー25及び排出ノズル34が、この順に配置され、ボルト78及びナット79によって結合される。押え板32、噴射ノズル27の噴射部29以外の部分、エゼクターボディー25及び排出ノズル34は、耐食性に優れているプラスチック、例えば塩化ビニル樹脂(またはフッ素樹脂等)で作られている。

[0022]

エゼクターボディー25に取り付けられる配管48は、上部室20に形成された排出口21に連絡される。配管48は、エゼクターボディー25内の内部空間26に連絡される。排気ダクト75に接続される配管49は、排出ノズル34の排出口78側に接続される。配管49に接続される凝縮水ドレン配管55は、排水タンク12に連絡される。水供給管50はスプレイ15に接続される。水供給管51が、スプレイ11に接続される。水供給管52がスプレイ7に接続される。水供給管51が、スプレイ11に接続される。水供給管52がスプレイ7に接続される。水供給管51及び52は水供給管50に接続される。

[0023]

圧縮空気供給装置81が、押え板32に取り付けられる。圧縮空気供給装置81は、図1に示すように、空気供給管56,圧力調整弁63及び空気供給弁64を備える。空気供給管56は、押え板32に接続され、流入口33に連絡される。圧力調整弁63は空気供給管56に設置され、空気供給弁64は圧力調整弁63の上流側で空気供給管56に設置される。空気供給管56は、図示していないコンプレッサに接続される。65は安全インターロック用の圧力スイッチである。

[0024]

次に、本実施例のPFC処理装置1におけるPFCの処理について説明する。 PFC処理装置1に供給される排ガスに含まれるPFCは、半導体製造装置で製 造される半導体の種類、あるいは半導体製造メーカーによって異なっている。半 導体の素材である該当するウエハーの加工のために、1種類のPFCを使用する 場合、複数のPFCを使用する場合がある。本実施例では、半導体製造のために 、PFCとしてSF $_6$ 及びC $_2$ F $_6$ を用いた場合を例にとって説明する。

[0025]

真空ポンプ73A,73B,73C及び73Dの駆動によりエッチングチャンバー68,69,71及び72から排出された、PFCであるSF $_6$ 及びС $_2$ F $_6$,SiF $_4$ 及びHFを含む排ガスは、配管40を介してケイ素除去装置の入口充填塔8に供給される。排ガスは充填層9内を上昇し、配管41を介してケイ素除去装置のスプレイ塔10内に供給される。水供給管51により供給される新しい水が、スプレイ11よりスプレイ塔10内に噴射される。このスプレイ水は、配管41に排出され、入口充填塔8に導かれる。入口充填塔8には、排水タンク12内の排水が排水ポンプ80の駆動により、排水管46及び配管66を経て供給される。この排水とスプレイ水は、充填層9内を下降する。

[0026]

排ガスに含まれた SiF_4 は、入口充填塔 8 内で水(排水、及びスプレイ塔 10 内に噴射されたスプレイ水)と接触することにより(4)式の反応を生じ、 SiO_2 とHFとに分解される。

[0027]

 $SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HF$... (4)

入口充填塔 8 に供給された排ガスに含まれた HF及び (4)式の反応で生成された HFは、入口充填塔 8 内で水に吸収され、排ガスから除去される。固形分である SiO₂ もその水によって洗い流される。充填層 9 は、上昇する排ガスと下降する水の接触効率を増加させ、 (4)式の反応効率及び HFの水への吸収効率を増大させる。 SiO₂ を含み HFを吸収した水は、配管 57を通って、入口充填塔 8 よりも下方に位置する排水タンク 12 内に導かれる。排ガスに含まれた他の不純物も、入口充填塔 8 及びスプレイ塔 10 内で水によって除去される。

[0028]

入口充填塔8内で水に吸収されなかったHFは、排ガスと共にスプレイ塔10

内に導かれ、そこで噴射されたスプレイ水に吸収される。入口充填塔 8 からスプレイ塔 1 0 内に導かれる排ガス中に残存する S i F 4 は、スプレイ塔 1 0 内でスプレイ水と接触することにより、(4)式の反応を生じる。この反応で発生したHFは、スプレイ水に吸収される。発生した S i O 2 も、スプレイ水によって洗い流されて、入口充填塔 8 及び配管 5 7 へと排出される。

[0029]

[0030]

触媒カートリッジ 3 内のアルミナ系触媒の作用によって、 SF_6 及び $\mathrm{C}_2\mathrm{F}_6$ と $\mathrm{H}_2\mathrm{O}$ とによる前述の(2)式及び下記の(5)式の反応が促進され、 SF_6

$$SF_6 + 3H_2O \rightarrow SO_3 + 6HF$$
 (2)

 $C_2F_6+3H_2O+2$ 気 $(O_2)\to 2CO_2+6HF$ (5) は SO_3 とHFに分解され、 C_2F_6 は CO_2 とHFに分解される。(2)式及び(5)式の反応は水蒸気の存在下で行われる。 SF_6 及び C_2F_6 は100%分解される。空気、特に酸素が触媒カートリッジ3内に供給されない場合には、 C_2F_6 と H_2O との反応によって有害なCOが生成される。空気の供給により、空気に含まれた酸素がCOを無害な CO_2 に変換するため、(5)式に示すようにCOが発生しない。空気の替りに、酸素を供給してもよい。

[0031]

 $A1_2O_3$ を80%及びNiOを20%含む触媒を用いることによって、750 Cになる触媒カートリッジ 3内で、 SF_6 及び C_2F_6 は100%分解される。 $A1_2O_3$ を80%及びNiOを20%含む触媒以外でも、特開平11-70322号 公報の「課題を解決するための手段」及び「発明の実施の形態」の各項に記載された種種の触媒(A1酸化物を含み、Zn, Ni, Ti, F, Sn, Co, Zr, Ce, Si及びPt から選ばれた少なくとも1つの酸化物を含む触媒)を用いてもPFCを分解できる。

[0032]

本実施例は、ケイ素除去装置内で(4)式の反応を発生させて、排ガスに SiF₄ 等の化合物の形態で含まれているケイ素を除去するため、触媒による PFCの分解効率を向上できる。ケイ素を含む排ガスが反応器2内に供給された 場合、配管43によって供給される水(または水蒸気)により(4)式の反応が加熱空間5内で生じ、生成されたSiO₂が触媒カートリッジ3内に流入する。この場合には、以下の①及び②の問題を生じる。①SiO₂が触媒に形成されたポーラスを塞ぐ。②触媒間に形成される間隙を閉塞する。①及び②により触媒の表面積が減少し、PFCの分解反応が低下する。また、②に起因して触媒間における排ガスの流れが悪くなり、触媒と排ガスの接触が阻害される。これも、PFCの分解反応の低下につながる。本実施例は、ケイ素除去装置においてSiO₂を事前に除去しているので、上記の問題が生じなくPFCの分解効率が向上する。

[0033]

 SF_6 及び C_2F_6 の各々の分解ガスである SO_3 , CO_2 及びHFを含む排ガスは、触媒カートリッジ3から冷却室6内に供給される。水供給管52によって供給される水は、スプレイ7から冷却室6内にスプレイされる。その排ガスは、スプレイされた水との接触によって冷却されるため、排ガス温度が100 C以下に低下する。これにより、反応器2よりも下流側の機器(冷却室6,排ガス洗浄塔13,サイクロン16及びエゼクター24)、及び機器間を連絡する各配管(配管45,47,48及び49,排水管46,ドレン配管53及び54、及び凝縮水ドレン配管55)を耐食性の優れたプラスチックである塩化ビニル樹脂(またはフッ素樹脂等)構成できる。なお、配管57及び66

される。排ガスに含まれているHFの一部はスプレイされた水に吸収される。スプレイされた水及び排ガスは、配管45を通って冷却室6から排水タンク12内の液面61よりも上方の空間に導かれる。水は排水タンク12内に一時的に貯蔵される。排水ポンプ80の駆動により、排水タンク12内の水は、排水管46内に排出され、図示されていない建屋側の排水処理設備に導かれる。

[0034]

入口充填塔 8 から排出された水が配管 5 7 内を流れている場合には、排水タンク1 2 内の配管 5 7 の部分で、フロート 5 9 がフロート座 5 8 よりも上方に浮き上がっているので、その水はフロートストッパ 6 0 及びフロート座 5 8 を通過し、配管 5 7 の開放端を通して排水タンク 1 2 内に供給される。フロート 5 9 はフロートストッパ 6 0 に妨げられてそれよりも上方に移動しない。入口充填塔 8 において排ガスが配管 5 7 内に流入したとき、その排ガスは配管 5 7 内に流れて配管 5 7 の排水タンク 1 2 内の部分に達する。配管 5 7 の開放端付近では配管 5 7 内の水が押し出されて排ガスの雰囲気となる。フロート 5 9 は、排ガス雰囲気中では浮き上がらずフロート座 5 8 の開口を封鎖する。このため、入口充填塔 8 から配管 5 7 への排ガスの流入が停止する。

[0035]

分解ガスを含む排ガスは、排水タンク12から排ガス洗浄塔13内に導かれる。水供給管50によって供給される水が、スプレイ15より噴射される。この水は、上方より、充填層14内を下降して排水タンク12内に落下する。排ガスは、充填層14内を上昇する。排ガスに含まれた酸性ガスであるSO3及びHFは、噴射された水に吸収され、排ガスから分離される。しかし、少量の酸性ガス、及び水分を伴った酸性ガスミスト(SO3ミスト)が、排ガス洗浄塔13から配管47に排出され、サイクロン16の排ガス供給部38内の流路39に供給される。水の替りにアルカリ水溶液(NaOH水溶液またはKOH水溶液)をスプレイ15から噴射してもよい。

[0036]

排ガスは、流路39を通ってサイクロン16の下部室19内に供給され、通路 18の周囲を旋回しながら下降する。排ガスに含まれる酸性ガスミストは、排ガ スの旋回により排ガスから分離されて外側に飛ばされ、下部室19の側面に付着し、その側面に沿って下部室19の底部に向かって流下する。分離された酸性ガスミストは、ドレン口23よりドレン配管53を経て排水タンク12内に排出される。下部室19内の排ガスの旋回流は、旋回しながら通路18内を上昇し、上部室20に達する。上部室20内でも排ガスは旋回しているので、排ガスに同伴している酸性ガスミストは、分離され、上部室20の側面に沿って流下する。分離された酸性ガスミストは、ドレン口22及びドレン配管54を経て排水タンク12内に排出される。酸性ガスミストの含有量が著しく低下した排ガスは、排出口21より配管48内に排出され、その後、エゼクター24内に流入する。

[0037]

コンプレッサ (図示せず) で圧縮された圧縮空気は、空気供給弁64を開くことによって空気供給管56内を流れてエゼクター24内に供給される。この圧縮空気は、エゼクター24の駆動ガスである。圧縮空気の圧力は、圧力調整弁63の開度を調節することによって設定圧力に制御される。反応器2に供給される排ガスの流量とほぼ同じ流量、すなわち約60リットル/min~80リットル/minの圧縮空気が、約0.1Mpaの圧力でエゼクター24内に供給される。駆動ガスとしては、圧縮空気の替りにN2ガスまたはHeガスを用いてもよい。

[0038]

圧縮空気は、流入口33よりノズル部28の流路31内に供給され、噴射口30より排出ノズル34の排出通路35内に向かって音速以上の速度で噴射される。噴射口30からの圧縮空気の噴射流は、排出通路35のスロート部77付近で負圧を発生させる。この負圧の作用によって、配管48内の排ガスは、内部空間26を経て排出通路35内に吸引され、配管49内に排出される。この排ガスは、配管49により酸性ガス系の排気ダクト75へと導かれる。エゼクター24から排出された排ガスに含まれている凝縮水は、凝縮水ドレン配管55により排水タンク12内に導かれる。エゼクター24による排ガスの吸引作用によって、冷却室6,排水タンク12及び排ガス洗浄塔13内は負圧に維持され、排ガス中に含まれるSO3及びHF等が系外に漏洩するのを防止している。

[0039]

従来のエゼクターは一般的に高真空を発生させる装置として使用されている。 このため、従来のエゼクターはブロワーのように吸引風量を多くとることができなく、ブロワーの替りに用いることができない。従来のエゼクターは、図8において破線で示すように、駆動用の圧縮空気の圧力によりエゼクターの吸引力が大きく変化し、また吸引されるガス容量が増加すると急激に吸引力が低下する。このように一般的に使用されている真空発生(吸引力発生)用のエゼクターをブロワーの替りに用いるにはその特性が余りにも違いすぎる。

[0040]

これに対し、本実施例に用いられるエゼクター24は、図8に実線で示すような排気特性を有する。エゼクター24からの排ガスの排気流量が増加しても、エゼクター24の吸引力の低下度合が小さい。このエゼクター24は発明者等が開発したものである。エゼクター24は、ブロワーの排気特性(図8の一点鎖線参照)とほぼ同等の排気特性を有する。エゼクター24に供給される駆動用の圧縮空気の圧力を変えても、例えば0.1Mpa, 0.12Mpaにしても、排気流量の増加に対する吸引力の低下度合はあまり変わらない。このため、エゼクター24は大きな排気流量を得ることができる。

[0041]

また、エゼクター24の特性として、駆動用の圧縮空気の圧力増加に比例して 排ガスの吸引力が増大する。圧力調整弁63の故障によってエゼクター24に供 給される圧縮空気の圧力が設定圧力を超え、これに起因する高真空に基づいてエ ゼクター24が損傷する危険性がある。圧力スイッチ65は、圧力調整弁63よ りも下流側の空気供給管56内の圧力を検出して、この圧力が設定圧力より大き くなった場合に空気供給弁64を閉鎖するとともにコンプレッサ(図示せず)を 停止させる。

[0042]

エゼクター24に導かれる排ガスは、少量の酸性ガスミストを含んでいるが、 耐食性に優れたプラスチックで製作されているエゼクター24はその酸性ガスミストに接触するが腐食しない。本実施例は、分解ガスを含む排ガスの排出装置で あるエゼクター24において、分解ガスに起因する腐食が発生しないため、その 排ガス排出装置(気体を噴射してガスを吸引する装置)の点検, 部品交換等のメンテナンス作業は、ほとんど不要になり、ブロワを用いた場合に比べて保守点検 頻度が著しく少なくなる。PFC処理装置1の稼働率が著しく向上する。また、 音速以上の排ガスを噴出する噴射口30を有する噴射部29は、高耐食性でかつ 高耐久性のセラミックで作られているので、音速の排ガスによる磨耗も著しく少 ない。これも、エゼクター24の保守点検頻度の減少に貢献する。このようなエゼクター24は、長時間の運転に十分に耐えられる。

[0043]

ミスト分離装置であるサイクロン16を用いているので、エゼクター24を経て排気ダクト75に導かれる酸性ガスミストの量が少なくなる。このため、排気ダクト75内で凝縮するミスト量が減少し、排気ダクト75の腐食が著しく軽減される。ミスト量の低減は、エゼクター24の寿命を更に延ばすことになる。

[0044]

排水タンク12は、最も低い位置に配置されているので、入口充填塔8及びスプレイ塔10より排出された水、冷却室6及び排ガス洗浄塔13内で噴射されたスプレイ水、及びサイクロン16で分離されたドレン水は、重力により排水タンク12内に流入する。このため、それらの水を排水タンク12に移送するポンプが不要であり、PFC処理装置1の構成がコンパクト化される。

[0045]

本実施例のPFC処理装置 1 は、SF $_6$ 及びC $_2$ F $_6$ 以外であっても、PFCであればどれでも分解することができる。

[0046]

図1に示すPFC処理装置1により、 SF_6 を含む模擬ガスを用いて SF_6 分解の処理試験を行った。模擬ガスは、 SF_6 を窒素ガスで希釈したものであり、 SF_6 を0.5%濃度含んでいる。この模擬ガスを60リットル/ \min の流量でPFC処理装置1の反応器2に供給した。反応器2に、空気を15リットル/ \min 、水を20ミリリットル/ \min で供給した。電気ヒーターにて加熱空間5内で、水、空気を含む模擬ガスを電気ヒーターにて750でに加熱した。この模擬ガスを触媒カートリッジ3内へ供給して SF_6 を分解した。触媒カートリッジ3

内に充填された触媒は、 $NiODUA1_2O_3$ を含む触媒である。

[0047]

模擬ガスの触媒に対する空間速度を、1000/hにしてSF₆の処理を行った。反応器2から排出されたSF₆の分解ガスを含むガスは、冷却室6で冷却され、排ガス洗浄塔14を通り、流速約20m/sの速度でサイクロン16内に導入された。サイクロン16にて分離除去された酸性ガスミストは、サイクロン16の底部よりドレン配管53を通って排水タンク12に排出される。サイクロン16から排出されたガスは、0.1Mpaの圧縮空気で駆動されるエゼクター24によって吸引される。エゼクター24に供給される圧縮空気の流量は、約70リットル/minである。

[0048]

サイクロン16の上流側(配管47内)と下流側(配管48内)において、ガス中の SO_3 濃度を測定して、サイクロン16によるミスト除去率を把握した。 SO_3 ミストは SO_3 が核となって周囲に水分子を吸着して形成されるため、配管47内の SO_3 の濃度と配管48内の SO_3 の濃度の比により、サイクロン16によるミスト除去率を算出できる。 SO_3 濃度は、液体捕集法で測定した SO_2 濃度から、ガスクロマトグラフで測定した SO_2 濃度を差し引いて算出した。その結果、サイクロン16の上流側では SO_3 濃度は1400ppm であったが、サイクロン16通過後にはその濃度は280ppm となった。サイクロン16において80%のミストが除去された。

[0049]

サイクロン16の出口において、ミストの粒径分布を測定した。サイクロン16から排出されたガスに含まれていたミストは、ほぼ1ミクロンより小さい粒径であった。1ミクロン以上の粒径を有するミストは、サイクロン16で除去されていた。所定期間の処理運転後に、エゼクター24を分解して観察したところ、エゼクター24の内部は腐食されていなく、またエゼクター24の出口側の配管49内にも凝縮水は観察されなかった。

[0050]

前述の SF_6 を含む模擬ガスの代わりに NF_3 を含む模擬ガスを用いて、 SF_6

を含む模擬ガスを用いた場合と同様の試験を実施した。硝酸ミストは、硫酸ミストに比べて粒径が小さいこともあり、ミスト除去装置での除去効率は20~30%と低かったが、SF₆での試験結果と同様にエゼクターでの腐食等は確認されなかった。

[0051]

本発明の他の実施例であるPFC処理装置1Aを、図9を用いて説明する。図1の実施例と同一構成には同一符号を付している。PFC処理装置1Aは、サイクロン16を削除した点でPFC処理装置1と異なっている。このため、配管47が、排ガス洗浄塔13の上端部とエゼクター24の内部空間26とを連絡する。本実施例は、エゼクター24の吸引作用によって、排ガス洗浄塔13内の排ガスが配管47によって吸引され、配管49に排出される。

[0052]

本実施例は、サイクロン16が設置されていない分、PFC処理装置1に比べて構成が単純化される。本実施例は、PFC処理装置1Aに供給されるPFC濃度が低く、排ガス洗浄塔13から排出される排ガスに同伴する酸性ガスミストが少ない場合に、適用することが望ましい。

[0053]

PFC処理装置に供給されるPFC濃度が低い場合には、図1の実施例において排ガス洗浄塔13を削除してもよい。この場合には、サイクロン16に接続された配管47が、排水タンク12の液面61より上方の空間に連絡される。

[0054]

半導体製造施設においては、金属配線を有するウエハーをエッチングする場合がある。例えば、図10に示す半導体製造施設において、エッチング装置67のエッチングチャンバー68及び69で金属配線を有するウエハーをエッチングしている。このエッチングによって、金属配線に起因する多量の付着性の副生成物が発生する。この副生物、HF及びSiF4を含む残存PFCは、エッチングチャンバー68及び69から排出され、真空ポンプ73A,73Bに供給されるN2 ガスと共に、活性炭が充填された前処理装置82に供給される。付着性の副生成物は、前処理装置82によって除去される。前処理装置82から排出された

排ガスは、配管40によってPFC処理装置1に導かれる。このように、前処理装置82で付着性の副生成物を除去することによって、PFCを触媒カートリッジ3で効率良く分解できる。

[0055]

また、エッチングガスとしてPFCガス以外に塩素ガス、塩化水素ガス、臭化水素ガス(HBr)等を使用する場合がある。塩素ガス、塩化水素ガスまたは臭化水素ガスはPFCガスと混合してエッチングチャンバーに供給される。また、エッチング処理によっては、塩素ガス、塩化水素ガスまたは臭化水素ガスは、PFCガスによるエッチングが終了した後にエッチングチャンバー内に供給される。ケースによっては塩素ガス、塩化水素ガスまたは臭化水素ガスによるエッチング処理がPFCガスによるエッチング処理の前に実施される場合もあるが、この場合には塩素ガス、塩化水素ガスまたは臭化水素ガスのエッチングチャンバー内への供給は、PFCの供給よりも前に行われる。塩素ガス、塩化水素ガス及び臭化水素ガスはHFと同じ酸性ガスである。

[0056]

エッチングチャンバー内に塩素ガス及びPFCガスを供給した場合について説明する。エッチングチャンバーから排出された塩素ガス及びPFCガス、及び真空ポンプから供給されたN2ガスを含む排ガスが、配管40より図1に示されたPFC処理装置1に供給される。PFC処理装置1によるPFCの分解処理は、前述の図1の実施例で説明したように行われる。塩素ガスのPFC処理装置1内における挙動について説明する。

[0057]

 N_2 を含み $C1_2$ ガスの濃度が1%の模擬ガスをPFC処理装置1に供給した。 $C1_2$ ガスは入口充填塔8及びスプレイ塔10を通過し、配管42を経て反応器 2内に達する。触媒の温度は750℃である(模擬ガス流量60リットル/min)。 $C1_2$ ガスは入口充填塔8及びスプレイ塔10ではほとんど除去されなかった。 反応器2内には、10リットル/min の空気、及び15ミリリットル/min の 反応水を供給した。 $C1_2$ ガスは、 (6) 式の反応により触媒カートリッジ3内の触媒にて酸化されてHC1ガスに変わる。

[0058]

$$2C1_2 + 2H_2O \rightarrow 2HC1 + O_2$$
 (6)

HC1ガスは、水に溶けやすいために、排ガス洗浄塔13内でスプレイされた水に吸収されて模擬ガスから除去される。排ガス洗浄塔13から排出された模擬ガス中の $C1_2$ 濃度は100ppm で99%の $C1_2$ が除去された。その模擬ガスからはHC1は検出されなかった。エゼクター24は $C1_2$ ガスによっても腐食されなかった。

[0059]

【発明の効果】

本発明によれば、過弗化物処理装置に対する保守点検頻度の著しい低減につながり過弗化物処理装置の稼働率を向上できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の好適な一実施例である過弗化物処理装置の構成図である。

【図2】

図1の過弗化物処理装置が適用された半導体製造施設の構成図である。

【図3】

図1に示すサイクロンの縦断面図である。

【図4】

図3のIV-IV断面図である。

【図5】

図1に示すエゼクターの縦断面図である。

【図6】

図5のVI部の拡大断面図である。

【図7】

図1に示す排水タンクの縦断面図である。

【図8】

図7のエゼクターの排気特性を示す説明図である。

【図9】

本発明の他の実施例である過弗化物処理装置の構成図である。

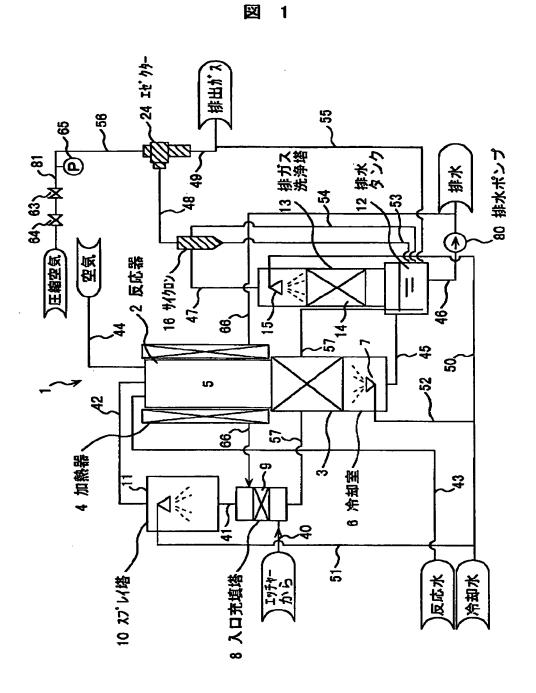
【図10】

過弗化物処理装置が適用された半導体製造施設の他の実施例の構成図である。

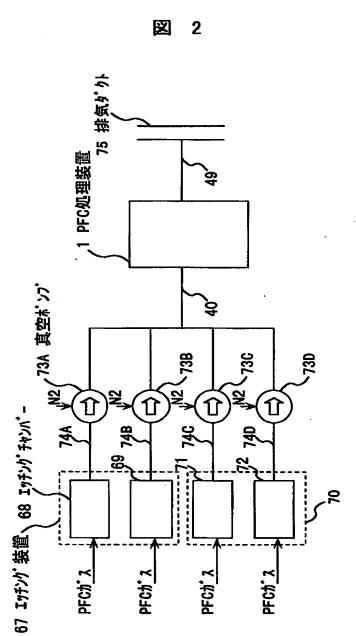
【符号の説明】

1…過弗化物処理装置、2…反応器、3…触媒カートリッジ、4…加熱器、6 …冷却室、7,11,15…スプレイ、8…入口充填塔、10…スプレイ塔、 12…排水タンク、13…排ガス洗浄塔、16…サイクロン、19…下部室、 20…上部室、24…エゼクター、25…エゼクターボディー、27…噴射ノズル、28…ノズル部、29…噴射部、30…噴射口、34…排出ノズル、35… 排出通路、46…排水管、50,51,52…水供給管、56…空気供給管、 63…圧力調整弁、67,70…エッチング装置、73A,73B,73C, 73D…真空ポンプ、81…圧縮空気供給装置、82…前処理装置。

【書類名】 図面 【図1】

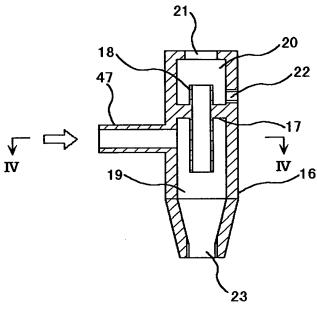


【図2】



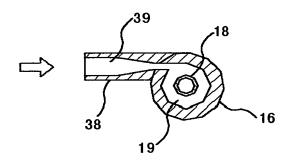
【図3】





【図4】

図 4



【図5】

図 5

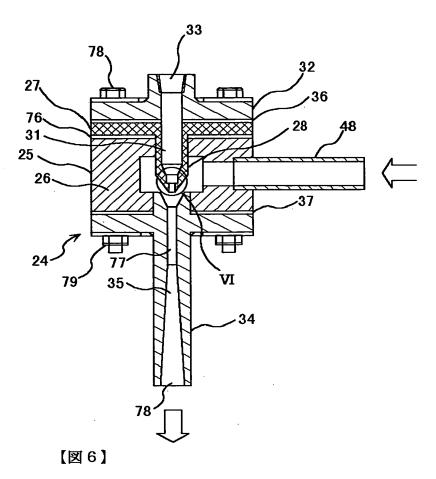
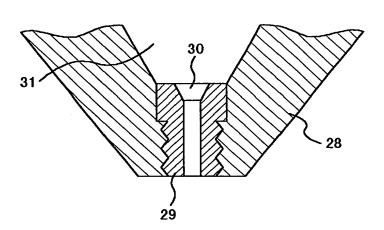
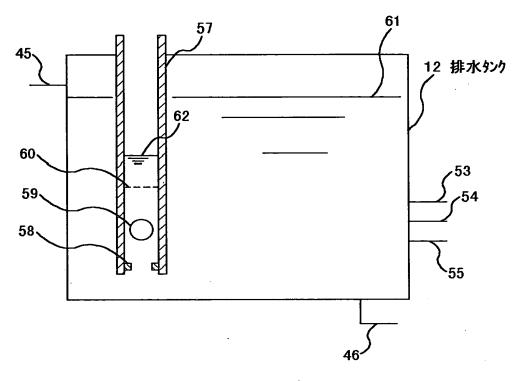


図 6



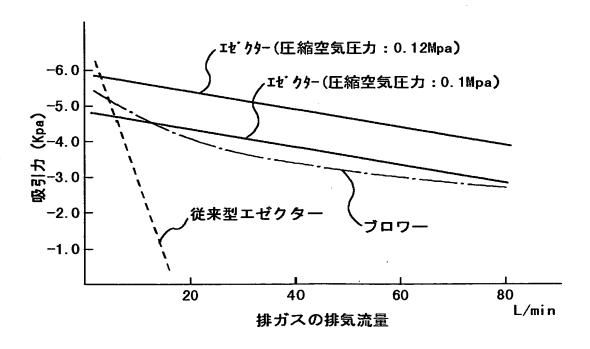
【図7】

図 7



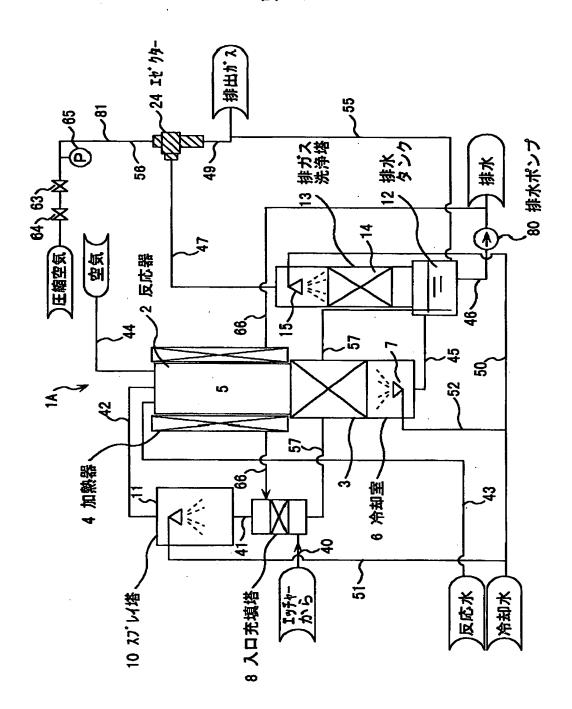
【図8】

図 8



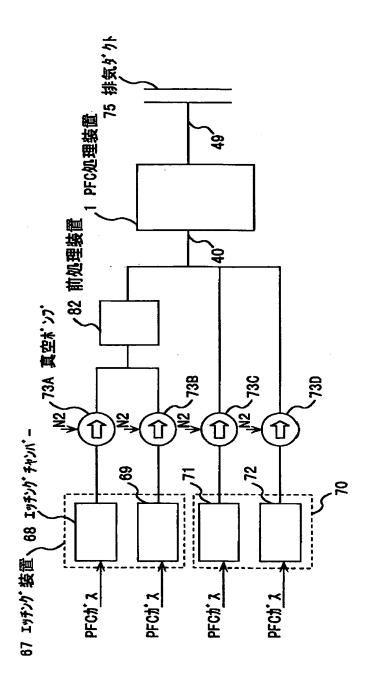
【図9】

図 9



【図10】

図 10



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

PFC分解装置において、装置に対する保守点検の頻度をより低減する。

【解決手段】

【選択図】 図1

特2001-075241

認定・付加情報

特許出願の番号

特願2001-075241

受付番号

50100376424

書類名

特許願

担当官

第六担当上席

0095

作成日

平成13年 3月19日

<認定情報・付加情報>

【提出日】

平成13年 3月16日

特2001-075241

出願人履歴情報

識別番号

[000005108]

1. 変更年月日

1990年 8月31日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

氏 名

株式会社日立製作所

FEB 1 0 2004 W

DECLARATION

- I, Katsunori ANDO , a national of Japan,
 c/o Asamura Patent Office of 331-340, New Ohtemachi
 Building, 2-1, Ohtemachi-2-chome, Chiyoda-ku, Tokyo, Japan
 do hereby solemnly and sincerely declare:-
- THAT I am well acquainted with the Japanese language and English language, and
- 2) THAT the attached is a full, true, accurate and faithful translation into the English language made by me of Japanese Patent Application No. 2001-075241.

The undersigned declares further that all statements made herein of his own knowledge are true and that all statements made on information and belief are believed to be true; and further that these statements were made with the knowledge that willful false statements and the like so made are punishable by fine or imprisonment, or both, under section 1001, of Title 18 of the United States Code and that such willful false statements may jeopardize the validity of the application or any patent issuing thereon.

Signed this 3rd day of February , 2004

Katsunori ANDO

2001-075241

[Title of Document]

Patent Application

[Reference Number]

1100022301

[Addressee]

Commissioner

The Patent Office

[International Patent Classification]

B01D 53/70

[Title of the Invention]

METHOD AND APPARATUS

FOR TREATING

PERFLUOROCOMPOUNDS

[Number of Claim(s) for a Patent]

16

[Inventor]

[Address]

c/o Hitachi Jigyosho, HITACHI, LTD.,

1-1, Saiwaicho-3-chome, Hitachi-shi,

Japan.

[Name]

Shin TAMATA

[Inventor]

[Address]

c/o Hitachi Jigyosho, HITACHI, LTD.,

1-1, Saiwaicho-3-chome, Hitachi-shi,

Japan.

[Name]

Ri Koukun

[Inventor]

[Address]

c/o Hitachi Jigyosho, HITACHI, LTD.,

1-1, Saiwaicho-3-chome, Hitachi-shi,

Japan.

[Name]

Kazuyoshi IRIE

[Inventor]

[Address] c/o Hitachi Jigyosho, HITACHI, LTD.,

1-1, Saiwaicho-3-chome, Hitachi-shi,

Japan.

[Name] Yoshiki SHIBANO

[Inventor]

[Address] c/o Denryoku · Denki Kaihatsu Kenkyusho,

HITACHI, LTD., 2-1, Omikacho-7-chome,

Hitachi-shi, Japan.

[Name]

Shuichi KANNO

[Applicant]

[Applicant's ID Number] 0 0 0 0 0 5 1 0 8

[Name] HITACHI, LTD.

[Agent]

[Agent's ID Number] 1 0 0 0 7 5 0 9 6

[Patent Attorney]

[Name] Yasuo SAKUTA

[Telephone] 03-3212-1111

[Indication on Fee]

[Prepayment Register Number] 013088

[Amount of Payment] ¥21,000-

2001-075241

2001-075241

[Title of Document] Specification

[Title of the Invention] METHOD AND APPARATUS FOR

TREATING PERFLUOROCOMPOUNDS

[Scope of Claim for a Patent]

5 [Claim 1]

10

A method for treating perfluorocompounds, characterized by decomposing perfluorcompounds contained in a gas and sucking a discharged gas containing acid gases resulting from the decomposition of the perfluorocompounds by a jet stream of an injected gas, thereby ejecting the sucked gas.

[Claim 2]

A method for treating perfluorocompounds, characterized by decomposing perfluorocompounds

15 contained in a gas, bringing the discharged gas containing acid gases resulting from the decomposition of the perfluorocompounds into contact with one of water and an alkaline solution, thereby removing the acid gases from the discharged gas, separating mists

20 contained in the discharged gas after the contact with one of the water and the alkaline solution, and sucking the discharged gas separated from the mists by a jet stream of an injected gas, thereby ejecting the sucked gas.

25 [Claim 3]

A method for treating perfluorocompounds,

according to Claim 1 or 2, wherein a catalyst is used for the decomposition of the perfluorocompounds.

[Claim 4]

A method for treating perfluorocompounds according to any one of Claims 1 to 3, wherein the sucking the discharged gas by a jet stream of the injected gas and the ejecting of the sucked gas is carried out by an ejector.

[Claim 5]

A method for treating a discharged gas from a semiconductor production plant, characterized by decomposing perfluorocompounds contained in a discharged gas from a semiconductor production plant and sucking the discharged gas containing acid gases resulting from the decomposition of the perfluorocompounds by a jet stream of an injected gas, thereby ejecting the sucked discharged gas.

[Claim 6]

A method for treating a discharged gas from a

20 semiconductor production plant, characterized by
decomposing perfluorocompounds contained in a discharged
gas from a semiconductor production plant, bringing the
discharged gas containing acid gases resulting from the
decomposition of the perfluorocompounds into contact

25 with one of water and an alkaline solution, thereby
removing the acid gases from the discharged gas,
separating mists contained in the discharged gas after
the contact with one of the water and the alkaline

solution, and sucking the discharged gas separated from the mists by a jet stream of an injected gas, thereby ejecting the sucked discharged gas.

[Claim 7]

A method for treating perfluorocompounds according to Claims 5 to 6, wherein a catalyst is used for the decomposition of the perfluorocompounds.

[Claim 8]

A method for treating a discharged gas from a semiconductor production plant according to any one of Claims 5 to 7, wherein the discharged gas is sucked by the jet stream of the injected gas and ejected by an ejector.

[Claim 9]

An apparatus for treating perfluorocompounds, characterized by comprising a perfluorocompounds decomposing apparatus for decomposing perfluorocompound contained in a gas fed thereto, and a gas suction apparatus for sucking the discharged gas containing acid gases resulting from the decomposition of the perfluorocomopunds by a jet stream of an injected gas, thereby ejecting the gas.

[Claim 10]

An apparatus for treating perfluorocompounds,

25 characterized by comprising a perfluorocompounds
decomposing apparatus for decomposing perfluorocompounds
contained in a gas fed thereto, an acid gas removing
apparatus for removing acid gases resulting from the

decomposition of the perfluorocompounds from the discharged gas, and a gas suction apparatus for sucking the discharged gas in the acid gas removing apparatus by a jet stream of an injecting gas, thereby ejecting the gas.

[Claim 11]

5

10

15

20

An apparatus for treating perfluorocompounds according to Claim 10, wherein the acid gas removing apparatus for removing the acid gases by bringing the discharged gas containing the acid gases into contact with one of water and an alkaline solution, thereby removing the acid gases, and a mist separation apparatus for separating mists from the gas discharged from the acid gas removing apparatus by suction by the gas suction apparatus are provided.

[Claim 12]

An apparatus for treating perfluorocompounds according to Claim 11, wherein a tank for receiving one of the water and the alkaline solution from the acid gas removing apparatus and a discharging piping leading the mists separated in the mist separating apparatus to the tank are further provided below the acid gas removing apparatus and the mist separating apparatus.

[Claim 13]

An apparatus for treating perfluorocompounds according to any one of Claims 9 to 12, wherein the perfluorocompound decomposing apparatus is packed with a catalyst acting to decompose the perfluorocompounds.

[Claim 14]

An apparatus for treating perfluorocompounds according to Claim 13, wherein the catalyst contains an Al oxide and further at least one of oxides of metals selected from Zn, Ni, Ti, F, Sn, Co, Zr, Ce, Si and Pt.

[Claim 15]

An apparatus for treating perfluorocompounds according to any one of Claims 9 to 14, wherein the gas suction apparatus is an ejector.

10 [Claim 16]

15

An apparatus for treating perfluorocompounds according to Claim 15, wherein a means of stopping feeding of driving gas to the ejector, when the pressure of the driving gas to the ejector exceeds a set pressure, is further provided.

[Detailed Description of the Invention]
[0001]

[Technical Field Pertinent to the Invention]

The present invention relates to a method and 20 an apparatus for treating perfluorocompunds, particularly to a method and an apparatus for treating perfluorocompounds, suitable for decomposition of perfluorocompounds discharged from a semiconductor production palnt.

25 [0002]

[Prior Art]

"Perfluorocompounds" is a general term for

compounds of carbon and fluorine; carbon, hydrogen and fluorine; sulfur and fluorine; and nitrogen and fluorine, such as CF_4 , CHF_3 , C_2F_6 , CH_2F_2 , C_3F_8 , C_5F_8 , SF_6 , NF_3 , etc. which are all free from chlorine.

- 5 Perfluorocompounds (which will be hereinafter referred to as "PFC") are in a gaseous state and are used as an etching gas and a cleaning gas in the semiconductor production method. PFC has a long life (e.g. 10,000 years in the case of C₂F₆ and 3,200 years in the case of SF₆) and is considered one of global warming gases with a high warming coefficient, which are subject to atmospheric emission control. Thus, various PFC-decomposing methods have been so far studied. One of the methods is disclosed in JP-A-11-70322 and JP-A-11-
- 319485, where PFC is hydrolized in the presence of a catalyst, and the discharged gas containing the decomposition gases resulting from the PFC decomposition is washed with water (or an alkaline solution) and then discharged by a blower.

20 [0003]

[Problem to be Solved by the Invention]

A higher reliability is required for apparatuses relating to the semiconductor production in a semiconductor production plant from the viewpoint of continuous operation of apparatuses for producing semiconductors. A higher reliability is also required for an apparatus for treating PFC contained in the discharged gas from etching apparatuses, because, if it

is out of order, operation of several etching apparatuses connected thereto must be shut down.

[0004]

An object of the present invention is to provide a method and an apparatus for treating perfluorocompounds, capable of reducing the frequency of apparatus maintenance inspection.

[0005]

[Means for solving Problem]

10 The feature of the present invention capable of attaining the above-mentioned object resides in that a discharged gas containing acid gases generated by decomposition of perfluorocompounds is sucked by a jet stream of an injected gas, thereby ejecting the 15 discharged gas. Since the discharged gas is sucked and ejected by a jet stream gas of an injected gas, the gas suction apparatus for use in the present invention has no driving parts, and thus the frequency of apparatus maintenance inspection can be considerably reduced, 20 resulting in remarkable reduction in the frequency of maintenance inspection of an apparatus for treating perfluorocompounds and an increase in the continuous operating rate of the apparatus for treating perfluorocompounds. Particularly, in the case of a 25 perfluorocompounds-containing discharged gas from a semiconductor producing apparatus, the reduction in the frequency of maintenance inspection of the apparatus for treating perfluorocompounds means an increase in the

continuous operating rate of the semiconductor producing apparatus, resulting in a considerable increase in the semiconductor production efficiency. It is desirable to use an ejector as a gas suction apparatus.

5 [0006]

10

15

20

25

Since the discharged gas containing acid gases generated by decomposition of perfluorocompounds is preferably brought into contact with one of water and an alkaline solution, the acid gases can be simply removed from the discharged gas. Furthermore, since mists generated by contact with one of water and an alkaline solution can be separated from the discharged gas, corrosion of downstream machinery and apparatuses, and pipings (or ducts) in contact with the discharged gas can be remarkably reduced.

[0007]

It is preferable to provide a tank for receiving one of the water and the alkaline solution discharged from the acid gas removing apparatus below the acid gas removing apparatus and a mist separator. The water or the alkaline solution discharged from the acid gas removing apparatus can be collected into the tank simply by gravity. Furthermore, the mists separated in the mist separator can be discharged into the tank simply by gravity through a discharge piping. No power is required for collecting the water or the alkaline solution and the separated mists, so the structure of the apparatus for treating

perfluorocompounds can be simplified.
[0008]

Decomposition of perfluorocompounds is carried out, by using a catalyst, where preferably the catalyst contains an Al oxide and further contains at least one of oxides of metals selected from Zn, Ni, Ti, F, Sn, Co, Zr, Ce, Si and Pt. By use of such a catalyst, the perfluorocompounds can be efficiently decomposed at low temperatures of 200~800°C. It is particularly preferable to use the catalyst in the form of Alcontaining composite oxide such as NiAl₂O₄ and ZnAl₂O₄. [0009]

[Mode for Carrying Out the Invention]

In the course of development of a series of apparatuses for decomposing PFC and treating, and 15 ejecting the discharged gas from the decomposition treatment, the present inventors have found that blowers for transferring the discharged gas from the treatment are highly corroded by acid gases remaining in the discharged gas (the acids gases are generated by 20 decomposition of PFC), which plays an important role in the improvement of continuous operating rate of the apparatus for treating perfluorocompounds (which may be hereinafter referred to as "PFC treating apparatus"). A result of studies made on the corrosion of blowers by 25 the present inventors will be described below: [0010]

In the decomposition of PFC by using a

catalyst disclosed in JP-A-11-70322, decomposition gases generate. That is, decomposition of CF_4 results in generation of CO_2 and HF, decomposition of SF_6 results in generation of SO_3 and HF, and decomposition of NF_3

results in generation of NO_x (NO and NO_2) and HF. In this manner, decomposition of PFC results in formation of various acid gases (HF, SO_3 and NO_x). The foregoing decomposition reactions can be given by the following reaction equations:

10 [0011]

5

$$CF_4 + 2H_2O \rightarrow CO_2 + 4HF$$
 (1)

$$SF_6 + 3H_2O \rightarrow SO_3 + 6HF$$
 (2)

$$2NF_3 + 3H_2O \rightarrow NO + NO_2 + 6HF$$
 (3)

Acid gases (SO3, HF, NO and NO2) as

- decomposition gases of PFC can be absorbed into water (or an alkaline solution) in a discharged gas washing column and removed from the discharged gas thereby. However, as a result of tests, the present inventors have found that besides a small amount of acid gases, acid gas mists are discharged from the discharged gas washing column together with the discharged gas. For example, when a discharged gas containing 0.5% SF₆ was fed into a catalyst cartridge packed with a catalyst at a flow rate of 60 l/min to decompose SF₆, about 150 cc/hr of water (SO₃ mists) was discharged from the discharged
- gas washing column to which the discharged gas (containing SO_3) from the catalyst cartridge was fed. That is, acid gas components are carried over as mists,

while taking up moistures. Once the moisture-containing SO_3 mists enter the blower, condensation of the SO_3 mists takes place in the impeller chamber of the blower, thereby further dissolving SO_3 into water to make a sulfuric acid solution. The sulfuric acid solution acts to corrode the blower. In the case that NF_3 is used as PFC, a nitric acid solution is formed in the blower, corroding the blower. In the case that the blower is treated with an anticorrosive coating treatment, the anticorrosive coating treatment cannot be extended even 10 to the bearing, etc. of the blower, and thus the blower cannot be operated continuously for a long time. Furthermore, the frequency of maintenance inspection of the blower upon discontinuation of continuous operation will be inevitably increased and the continuous 15 operating rate of PFC treating apparatus will be lowered.

[0012]

[0013]

To prevent carry-over of corrosive acid gas

20 mists through the course from the discharged gas washing column to the blower, it has been proposed to provide a mist separator, but 100% removal of acid gas mists (sulfuric acid mists and nitric acid mists) have been difficult to attain even by the mist separator. The

25 acid gas mists not removed by the mist separator still acts to corrode the blower, as mentioned above.

The present inventors have found, for the

first time, that not only the acid gas not removed in the discharged gas washing column and discharged therefrom, as led to the blower, but also the acid gas mists corrodes the blower. It is difficult to completely remove the acid gas mists in the mist 5 separator. Blower corrosion has an adverse effect on the semiconductor production, while increasing, the frequency of maintenance inspection such as inspection, cleaning, part replacement, etc. upon shutting down the 10 blower. The present inventors have reached a conclusion that a gas ejecting apparatus with no driving part must be used in place of the blower, and have decided to use a gas ejecting apparatus capable of sucking the discharged gas by a jet stream of an injected gas (e.g. 15 ejector).

[0014]

A specific example of PFC treating apparatus with such a gas ejecting apparatus capable of sucking the discharged gas by a jet stream of an injected gas will be described below.

[0015]

20

At first, a semiconductor production plant in which the present PFC treating apparatus is incorporated will be outlined, referring to Fig. 2.

The semiconductor production plant comprises a semiconductor production apparatus and a discharged gas treating apparatus for treating a discharged gas from the semiconductor production apparatus. The

semiconductor production apparatus is provided with, for example, etching apparatus 67 with etching chambers 68 and 69 and etching apparatus 70 with etching chambers 71 and 72. As the discharged gas treating apparatus, PFC treating apparatus 1 for treating PFC-containing discharged gas from etching chambers 68, 69, 71 and 72 is used. Gas discharge pipes 74A, 74B, 74C and 74D connected to etching chambers 68, 69, 71 and 72, respectively, are put into one piping 40. PFC treating apparatus 1 is connected to piping 40 on one hand, and to discharged gas duct 75 through piping 49 on the other hand. Vacuum pumps 73A, 73B, 73C and 73D are provided in gas discharge pipes 74A, 74B, 74C and 74D, respectively.

15 [0016]

chambers 68, 69, 71 and 72; each in a vacuum state, respectively. The PFC gas is brought into a plasma state to conduct etching treatments of wafers as

20 semiconductor materials, respectively. A portion (10-30%) of the PFC gas fed each to etching chambers 68, 69, 71 and 72 is consumed by the etching treatments in the etching chambers. By driving vacuum pumps 73A, 73B, 73C and 73D, discharged gases from etching chambers 68, 69, 71 and 72 are passed through gas discharge pipes 74A, 74B, 74C and 74D, respectively, joined into piping 40 and fed to PFC treating apparatus 1. The discharged gas contains PFC gas not consumed in etching chambers 68,

69, 71 and 72. Still furthermore, the discharged gas contains HF secondarily generated from the PFC gas in the etching chambers, SiF_4 , etc. generated by etching the wafers. To protect the bearings, etc. of vacuum pumps

- 73A, 73B, 73C and 73D for bringing etching chambers 68, 69, 71 and 72 into a negative pressure state from HF as a corrosive acid gas, a N_2 gas is fed to the bearings of the vacuum pumps. That is, the PFC concentration of the discharged gas led to PFC treating apparatus 1 is
- 10 approximately 0.5%. The PFC gas is decomposed in PFC treating apparatus 1. The discharged gas from PFC treating apparatus 1 is discharged to discharged gas duct 75 through piping 49. The PFC concentration of discharged gas to PFC treating apparatus 1 and that of
- discharged gas from PFC treating apparatus 1 are measured. The PFC concentration of discharged gas from PFC treating apparatus 1 is monitored, and when the concentration exceeds a set concentration, an alarm is given. Still furthermore, soundness of catalytic
- reaction or timing of catalyst exchange due to catalyst degradation is checked from a decomposition ratio calculated from PFC concentrations between the inlet and the outlet of PFC treating apparatus 1.

[0017]

5

Several embodiments of the present PFC treating apparatus applied to treatment of a discharged gas from the semiconductor production method will be described in detail below. Throughout the drawings

showing the embodiments, same structural members are identified with the same reference numerals.

[0018]

A PFC treating apparatus according to one preferable embodiment of the present invention will be described below, referring to Fig. 1.

PFC treating apparatus 1 of this embodiment comprises a silicon removing apparatus, reactor 2, cooling chamber 6, discharged water tank 12, discharged 10 gas washing column 13, cyclone 16 and ejector 24. silicon removing apparatus comprises inlet packed column 8 and spray column 10. Inlet packed column 8 has packed bed 9 packed with packings such as Raschig rings within it. Spray column 10 has spray 11 within it. Piping 40 15 is connected to the space below packed bed 9 in inlet packed column 8. Space above packed bed 9 in inlet packed column 8 is connected to spray column 10 through piping 41. Reactor 2 has catalyst cartridge 3 and heating space 5 within it. Catalyst cartridge 3 has a 20 catalyst bed packed with a catalyst within it. Catalyst for use in the catalyst bed is an alumina-based catalyst containg 80% Al₂O₃ as an Al oxide and 20% NiO as a Ni oxide. Heating space 5 is provided upstream of catalyst cartridge 3. Heater 4 is provided on the outside of reactor 2 so as to surround heating space 5. Cooling chamber 6 connected to reactor 2 has spray 7 within it and is positioned below catalyst cartridge 3. Piping 42 connects spray column 10 to heating space 5. Piping 43

for feeding water (or steam) and piping 44 for feeding air are each connected to heating space 5.
[0019]

Discharged gas washing column 13 as an acid

5 gas removing apparatus has spray 15 at the upper
position within it and packed bed 14 packed with plastic
Raschig rings below spray 15. Discharged water tank 12
connected to discharged gas washing column 13 is
provided below discharged gas washing column 13.

- Discharged water tank 12 is connected to cooling chamber 6 through piping 45. Piping 57 connected to space below packed bed 9 in inlet packed column 8 is inserted into discharged water tank 12 from the top side, as shown in Fig. 7. Piping 57 positioned in discharged water tank
- 15 12 has float seat 58 for establishing a water seal structure, float 59 and float stopper 60. Annular float seat 58 is provided at the lower end of the inside wall of piping 57. Float stopper 60 of coarse wire net is provided at a position above float seat 58 and within
- piping 57. In piping 57, float 59 is provided between float seat 58 and float stopper 60. Discharged water pipe 46 with discharged water pump 80 is connected to the bottom of discharged water tank 12. Piping 66 is connected to discharged water pipe 46 at a position
- downstream of discharged water pump 80 and is further connected to space above packed bed 9 in inlet packed column 8. Piping 57 connected to the bottom of inlet packed column 8, i.e. below packed bed 9 in inlet packed

column 8, is inserted into discharged water tank 12.
[0020]

Structure of cyclone 16 as a mist separator will be described below, referring to Figs. 3 and 4.

Cyclone 16 has lower compartment 19 and upper compartment 20, both being partitioned by partition wall 7, within it. Discharged gas feed member 38 is extended in the tangential direction to the inside wall of lower compartment 19. Flow passage 39 in discharged gas feed

member 38 is tapered toward lower compartment 19.

Piping 47 connected to the top of discharged gas washing column 13 is connected to discharged gas feed member 38.

Passage 18 penetrated through partition wall 7 connects lower compartment 19 to upper compartment 20. Drain

- outlet 23 formed at the bottom of lower compartment 19 is connected to drain piping 53, which is connected to discharge water tank 12. Drain outlet 22 formed in upper compartment 20 is connected to discharged water tank 12 through drain piping 54. A filter, an
- 20 electrostatic precipitator and an activated carbon adsorption column can be used as a mist separator besides the cyclone.

[0021]

5

10

As shown in Fig. 5, ejector 24 comprises
25 ejector body 25, injection nozzle 27 and ejection nozzle
34. Ejector body 25 has internal space 26 within it.
Injection nozzle 27 has nozzle member 28. As shown in
Fig. 6, injection member 29 is screwed into the tip end

part of nozzle member 28. Injection orifice 30, about 2 mm in inner diameter, is formed in injection member 29. Injection member 29 is made of highly corrosionresistant and highly durable metal or ceramic. nozzle 34 has ejection passage 35 within it. Injection nozzle 27 is provided against one end of ejector body 25 through packing 76. Tip end of nozzle member 28 of injection nozzle 27 is inserted into ejector body 25 and is positioned in internal spacing 26. Injection orifice 30 is connected to flow passage 31 formed in nozzle 10 member 28 and to internal spacing 26. Ejection nozzle 34 is provided against another end of ejector body 25 through packing 37. Ejection passage 35 of ejection nozzle 34 is counter-posed to injection member 29 screwed in nozzle member 28. Inlet of ejection passage 15 35 is connected to internal space 26. Ejection passage 35 has throat region 77 with a minimum passage crosssectional area within it. Ejection passage 35 is increased in the passage cross-sectional area from 20 throat region 77 toward the inlet and also from throat region 77 toward ejector outlet 78. Degree of the latter increase in the passage cross-sectional area is smaller than degree of the former increase. plate 32 with flow inlet 33 is counterposed to injection nozzle 27 through packing 36. Pressing plate 32, injection nozzle 27, ejector body 25 and ejection nozzle 34 are arranged in this order and secured by bolts 78 and nuts 79. Other members than pressing plate 32 and

injection member 29 of injection nozzle 27, e.g. ejector body 25 and ejection nozzle 34, are made of highly corrosion-resistant plastic, for example vinyl chloride resin (or fluororesin, etc.).

5 [0022]

Piping 48 provided on ejector body 25 is connected to discharge outlet 21 formed at the top of upper compartment 20. Piping 48 is also connected to internal space 26 in ejector body 25. Piping 49,

10 connected to discharged gas duct 75 is connected to ejector outlet 78 of ejection nozzle 34. Condensate drain piping 55 connected to piping 49 is connected to discharged water tank 12. Water feed pipe 50 is connected to spray 15. Water feed pipe 51 is connected to spray 1. Water feed pipe 52 is connected to spray 7. Water feed pipes 51 and 52 are connected to water feed pipe 50.

[0023]

20 plate 32. As shown in Fig. 1, compressed air feeder 81 comprises air feed pipe 56, pressure control valve 63 and air feed valve 64. Air feed pipe 56 is connected to pressing plate 32 and communicated with flow inlet 33. Pressure control valve 63 is provided in air feed pipe 56, whereas air feed valve 64 is provided in air feed pipe 56, whereas air feed valve 64 is provided in air feed pipe 56 at a position upstream of pressure control valve 63. Air feed pipe 56 is connected to a compressor, though not shown in the drawings. Numeral 65 is a

pressure switch for safety interlock.

[0024]

5

10

PFC treatment in PFC treating apparatus 1 of this embodiment will be described below. PFC contained in the discharged gas to be fed to PFC treating apparatus depends on kinds of semiconductors produced in semiconductor production apparatuses or semiconductor makers. Production of wafers as a based material for semiconductors involves cases of using a single PFC and a plurality of PFCs. In this embodiment, the case of using SF₆ and C_2F_6 as PFC in the semiconductor production is explained.

[0025]

Discharged gas containing SF₆ and C₂F₆ as PFC, 15 SiF_4 and HF from etching chambers 68, 69, 71 and 72 is fed to inlet packed column 8 of a silicon removing apparatus through piping 40 by driving vacuum pumps 73A, 73B, 73C and 73D. The discharged gas ascends through packed bed 9 and is led to spray column 10 of the 20 silicon removing apparatus through piping 41. water fed through water feed pipe 51 is sprayed into spray column 10 through spray 11. The sprayed water is discharged into piping 41 and led to inlet packed column Discharged water in discharged water tank 12 is fed 25 to inlet packed column 8 through discharged water pipe 46 and piping 66 by driving discharged water pump 80. The discharged water and the sprayed water descend through packed bed 9.

[0026]

 ${
m SiF_4}$ contained in the discharged gas undergoes reaction of the following reaction equation (4) through contact with water (discharged water and water sprayed in spray column 10) in inlet packed column 8 and is decomposed to SiO₂ and HF:

[0027]

$$SiF_4 + 2H_2O \rightarrow SiO_2 + 4HF$$
 (4)

HF contained in the discharged gas fed to 10 inlet packed column 8 and HF formed by reaction of the reaction equation (4) are absorbed into water in inlet packed column 8 and removed from the discharged gas. SiO_2 as a solid is also washed away by the washing water. Packed bed 9 acts to increase a contact efficiency between the ascending discharged gas and the descending 15 washing water and increase a reaction efficiency of the reaction equation (4) and an absorption efficiency of HF into water. Water containing SiO_2 and absorbed HF is led to discharged water tank 12 below inlet packed column 8 through piping 57. Other impurities contained in the 20 discharged gas are also removed by water in inlet packed column 8 and spray column 10.

[0028]

HF not absorbed into water in inlet packed

25 column 8 is led to spray column 10 together with the

discharged gas and absorbed into sprayed water there.

SiF4 remaining in the discharged gas led to spray column

10 from inlet packed column 8 undergoes reaction of the

reaction equation (4) through contact with the sprayed water in spray column 10. HF generated from the reaction is absorbed into the sprayed water. Generated SiO₂ is also washed away by the sprayed water and discharged into inlet packed column 8 and piping 57.

[0029]

The discharged gas containing SF $_6$ and C_2F_6 discharged into piping 42 from spray column 10 is fed to heated space 5 of reactor 2 at a flow rate of 60 l/min.

- The discharged gas contains neither HF nor SiF_4 nor SiO_2 formed by the reaction of the reaction equation (1). Water (or steam) is fed through piping 43 to heated space 5, and air is fed thereto through piping 44. Decomposition reaction of PFC by a catalytic action is
- hydrolysis, and thus the necessary water (or steam) for the reaction is fed thereto. The discharged gas is heated, together with the water and the air, to the temperature of 750° C, at which decomposition of SF₆ and C_2F_6 by the catalytic action starts, by heater 4.
- Depending on the kinds of PFC heating temperature is about 650° to about 750°C. Water turns to steam. The discharged gas containing steam, air, SF $_6$ and C $_2$ F $_6$ heated to 750°C is fed to catalyst cartridge 3.

[0030]

Reaction of the above-mentioned reaction equation (2) and reaction of the following reaction equation (5) of SF_6 and C_2F_6 with H_2O are promoted by the action of alumina-based catalyst in catalyst cartridge 3

to decompose SF_6 to SO_3 and HF and C_2F_6 to CO_2 and HF.

$$SF_6 + 3H_2O \rightarrow SO_3 + 6HF$$
 (2)

$$C_2F_6 + 3H_2O + air (O_2) \rightarrow 2CO_2 + 6HF$$
 (5)

Reactions of the reaction equations (2) and (5) take place in the presence of steam. SF, and C_2F_6 are 100% decomposed. In the case that air, particularly oxygen, is not fed to catalyst cartridge 3, harmful CO is formed by reaction of C_2F_6 with H_2O . When air is fed thereto, the oxygen contained in the air converts CO to harmless CO_2 , and thus no CO is generated as shown by the reaction 10 equation 5. Oxygen may be fed thereto in place of air. [0031]

By use of a catalyst comprising 80% $\mathrm{Al_2O_3}$ and 20% NiO, SF $_6$ and C_2F_6 are 100% decomposed in catalyst cartridge 3 at 750°C. Besides the catalyst comprising 15 80% $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ and 20% NiO, such kinds of catalyst as disclosed in sections "Means for solving the Problem" and "Modes of Embodiments of the Invention" of JP-A-11-70322 (catalysts containing an Al oxide and at least one of oxides of metals selected from Zn, Ni, Ti, F, Sn, Co, 20 Zr, Ce, Si and Pt) can decompose PFC.

[0032]

In this embodiment, since silicon contained in the form of such compounds as SiF_4 , etc. in the discharged gas can be removed by carrying out the 25 reaction of the reaction equation (4) in the silicon removing apparatus, catalytic decomposition efficiency of PFC can be increased. When the discharged gas

containing silicon is fed to reactor 2, the reaction of the reaction equation (4) takes place in heated space 5 by water (or steam) fed through piping 43, and the generated SiO₂ is led to catalyst cartridge 3. In that case, there are the following problems ① and ②. ① the resulting SiO₂ plugs pores formed in the catalyst. ② the resulting SiO₂ plugs clearances formed between catalysts. Catalyst surface area is reduced by ① and ②, lowering the PFC decomposition reaction rate.

Discharged gas flow through clearances between the

Discharged gas flow through clearances between the catalysts is deteriorated due to ②, inhibiting the catalyst and the discharged gas from their contact, resulting in lowering of PFC decomposition reaction rate. In this embodiment, SiO₂ is removed in advance in the silicon removing apparatus, and thus the PFC decomposition efficiency can be improved without said problems.

[0033]

Discharged gas containing SO₃, CO₂ and HF as

20 decomposition gases of SF₆ and C₂F₆ is fed to cooling chamber 6 from catalysts cartridge 3. Water fed through water feed pipe 52 is sprayed from spray 7 into cooling chamber 6. The discharged gas is cooled through contact with the sprayed water, so the discharge gas temperature is lowered to 100°C or lower, whereby apparatuses at the positions downstream of reactor 2 (cooling chamber 6, discharged gas washing column 13, cyclone 16 and ejector 24) and pipings connecting one apparatus to another

(pipings 45, 47, 48 and 49, discharged water pipe 46, drain pipes 53 and 54 and condensate drain piping 55) can be made of vinyl chloride resin (or fluoro-resin, etc.) as highly corrosion-resistant plastics. 57 and 66 can be also made of vinyl chloride resin. A 5 portion of HF contained in the discharged gas is absorbed into the sprayed water. The sprayed water and the discharged gas are led to the space above liquid level 61 in discharged water tank 12 from cooling chamber 6 through piping 45. Discharged water is stored 10 in discharged water tank 12 temporarily. By driving discharged water pump 80, the water in discharged water tank 12 is discharged into discharged water pipe 46 to a discharged water treatment plant (not shown in the drawing) near the PFC treating apparatus. 15

[0034]

When the water discharged from inlet packed column 8 passes through piping 57, float 59 is in a floating state above float seat 58 in piping 57 in 20 discharged water tank 12, and thus the water passes through float stopper 60 and float seat 58, and further passes at the open end of piping 57 and is fed to discharged water tank 12. Float 59 is inhibited from further upward movement by float stopper 60. The 25 discharged gas, when happens to flow into piping 57 at inlet packed column 8, passes through piping 57 to reach such part of piping 57, as is in discharged water tank 12. At the position near the open end of piping 57, the

water is pushed out of piping 57 by the discharged gas to establish a discharged gas atmosphere. Float 59 fails to maintain floating in piping 57 in such a discharged gas atmosphere and falls onto float seat 58 to close the opening end. Thus, flow of the discharged gas from inlet packed column 8 into piping 57 is stopped.

[0035]

Such a discharged gas containing decomposition 10 gases is led to discharged gas washing column 13 from discharged water tank 12. Water fed through water feed pipe 50 is sprayed by spray 15. The sprayed water descends through packed bed 14 to fall into discharged water tank 12. The discharged gas ascends through packed bed 14. SO_3 and HF as acid gases contained in the 15 discharged gas are absorbed into the sprayed water and separated from the discharged gas. However, a small amount of acid gases and acid gas mists (SO_3 mists) containing moisture are discharged into piping 47 from 20 discharged gas washing column 13 and fed to flow passage 39 in discharged gas feed member 38 of cyclone 16. aqueous alkaline solution (aqueous NaOH solution or aqueous KOH solution) may be sprayed by spray 15 in place of water.

25 [0036]

The discharged gas is fed to lower compartment 19 of cyclone 16 through flow passage 39 and descends while whirling around passage 18. Acid gas mists

contained in the discharged gas are separated from the discharged gas by whirling of the discharged gas and blown off outwardly to attach to the side walls of lower compartment 19. The attached mists flow down along the 5 side walls toward the bottom of lower compartment 19. The separated acid gas mists are discharged into discharged water tank 12 from drain outlet 23 through The whirling stream of the discharged drain piping 53. gas in lower compartment 19 ascends through passage 18, while whirling, and reaches upper compartment 20. Since 10 the discharged gas is still in a whirling state even in upper compartment 20, the acid gas mists entrained in the discharged gas are separated from the discharged gas and flow downward along the side walls of upper compartment 20. The separated acid mists are discharged 15 into discharged water tank 12 through drain outlet 22 and drain piping 54. The discharged gas with considerably reduced content of acid gas mists is discharged into piping 48 from discharge outlet 21 and 20 then led to ejector 24.

[0037]

Compressed air, which is compressed by a compressor (not shown in the drawings), is fed to ejector 24 through air feed pipe 56 by opening air feed valve 64. The compressed air is a driving gas for ejector 24. Pressure of compressed air is controlled to a set pressure by adjusting the opening degree of pressure control valve 63. Compressed air is fed to

ejector 24 at substantially the same flow rate as that of the discharged gas to be fed to reactor 2, i.e. about 60 - about 80 l/min and at a pressure of about 0.1 Mpa. N2 gas or He gas may be used as a driving gas in place of the compressed air.

[0038]

5

The compressed air is fed to flow passage 31 of nozzle member 28 from flow inlet 33 and injected from injection orifice 30 toward ejection passage 35 of 10 ejection nozzle 34 at a sonic or supersonic speed. The injection stream of compressed air from injection orifice 30 generates a negative pressure in throat region 77 or its neighborhood of ejection passage 35. By the action of the negative pressure, the discharged gas in piping 48 is sucked into ejection passage 35 15 through internal space 26 and discharged into piping 49. The discharged gas is led to discharged gas duct 75 for acid gases through piping 49. Condensate contained in. the discharged gas from ejector 24 is led to discharged 20 water tank 12 through condenate drain piping 55. sucking action of ejector 24 to such the discharged gas, cooling chamber 6, discharged water tank 12 and discharged gas washing column 13 are kept in a negative pressure state to prevent SO3, HF, etc. contained in the discharged gas from leakage to the outside.

[0039]

Generally, the conventional ejector has been used to generate a high vacuum state. Thus, the

conventional ejector cannot have no such higher suction gas rate than that of blowers and thus fails to serve as a substitute for blowers. In the conventional ejector, ejector suction power largely depends on pressure of driving compressed air and is abruptly lowered with increasing ejection flow rate of the gas to be sucked, as shown in Fig. 8 by the dotted line. It is impossible to use an ejector generally used for generating a vacuum state (generation of suction power) as a substitute for a blower because of too large differences in the characteristics therebetween.

[0040]

10

On the other hand, ejector 24 used in this embodiment has such ejection characteristics as shown in 15 Fig. 8 by the full line. Even if the ejection flow rate of the discharged gas from ejector 24 is increased, degree of lowering of the suction power of ejector 24 can be kept small. Ejector 24 has been developed by the present inventors. Ejector 24 has substantially 20 equivalent ejection characteristics to those of the blower (as shown in Fig. 8 by the dash-and-dot line). Even if the pressure of driving compressed air to be fed to ejector 24 is changed to e.g. 0.1 Mpa and 0.12 Mpa, respectively, the degree of lowering of the suction 25 power is substantially not changed against the increasing ejection flow rate of discharged gas. ejector 24 can have a large ejection flow rate of discharged gas.

[0041]

5

10

Furthermore, as characteristics of ejector 24, discharged gas suction power increases proportionally to increasing pressure of driving compressed air. There would be a risk of damaging ejector 24 due to higher vacuum established when the pressure of compressed air to ejector 24 exceeds the set pressure as a result of disorder in pressure control valve 63. Pressure switch 65 detects pressure in air feed pipe 56 at the position downstream of pressure control valve 63 to close air feed valve 64 when the pressure exceeds the set pressure and stops the compresser (not shown in the drawings).

Discharged gas led to ejector 24 contains a small amount of acid gas mists, but ejector 24 made of a 15 highly corrosion-resistant plastic has no fear of corrosion, even if it is brought into contact with the acid gas mists. In this embodiment any corrosion due to decomposition gas does not take place in ejector 24 as a 20 decomposition gas-containing discharged gas ejecting apparatus, and thus maintenance working such as inspection, part replacement, etc. of the discharged gas ejecting apparatus (apparatus for injecting a gas to such another gas) is substantially not required. That 25 is, a frequency of maintenance inspection is considerably lower than in the case of using a blower, and continuous operation rate of PFC treating apparatus 1 is considerably improved. Since injection member 29

with injection orifice 30 for ejecting the discharged gas at a sonic or supersonic speed is made of a highly corrosion-resistant, highly durable ceramic, wearing due to sonic speed-discharged gas is considerably less, contributing to lowering of a frequency of maintenance inspection of ejector 24. Thus, ejector 24 can perform continuous long-term operation fully.

[0043]

Use of cyclone 16 as a mist separating

10 apparatus can reduce the amount of acid gas mists to discharged gas duct 75 through ejector 24. Thus, the amount of mists condensed in discharged gas duct 75 can be reduced, considerably reducing corrosion of discharged gas duct 75. Reduction in the amount of mists results in further prolongation of the life of ejector 24.

[0044]

Discharged water tank 12 is at the lowest position and thus the water discharged from inlet packed column 8 and spray column 10, sprayed water from cooling chamber 6 and discharged gas washing column 13 and drain water separated in cyclone 16 flow into discharged water tank 12 by gravity. Thus, pumps for transferring these kinds of water to discharged water tank 12 are not required, thereby making the structure of PFC treating apparatus 1 more compact.

[0045]

PFC treating apparatus 1 of this embodiment

can decompose any other PFC than SF_6 and C_2F_6 . [0046]

 ${\rm SF_6}$ decomposition treatment test was carried out in PFC treating apparatus 1 shown in Fig. 1, using a simulation gas containing SF_6 . Simulation gas was 5 prepared by diluting SF6 with a nitrogen gas to contain 0.5% SF_6 . The simulation gas was fed to reactor 2 of PFC treating apparatus 1 at a flow rate of 60 l/min. and water were also fed to reactor 2 at 15 l/min. and 20 ml/min, respectively. The simulation gas containing 10 water and air was heated to 750°C by an electric heater in heating space 5. Then, the simulation gas was fed to catalyst cartridge 3 and decomposed. Catalyst packed in catalyst cartridge 3 was a NiO and $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ -containing 15 catalyst.

[0047]

SF₆ was treated at a space velocity of simulation gas to catalyst of 1,000/h. Gas containing SF₆ decomposition gas, discharged from reactor 2 was cooled in cooling chamber 6 and then led to cyclone 16 at a flow velocity of about 20 m/s through discharged gas washing column 14. Acid gas mists separated and removed by cyclone 16 was discharged into discharged water tank 12 from the bottom of cyclone 16 through drain piping 53. Gas discharged from cyclone 16 was sucked by ejector 24 driven by compressed air at 0.1 Mpa. Flow rate of compressed air to ejector 24 was about 70 l/min.

[0048]

 SO_3 concentration of the gas at a position upstream of cyclone 16 (in piping 47) and at a position downstream thereof (in piping 48) was measured to determine a mist removal efficiency of cyclone 16. Since SO_3 mists are formed by absorption of water molecules around SO3 as nuclei, a mist removal efficiency of cyclone 16 can be calculated by a ratio of SO_3 concentration in piping 48 to that in piping 47. SO_3 concentration was calculated by subtracting a gas 10 chromatographically measured SO_2 concentration from a $\mathrm{SO}_\mathbf{X}$ concentration measured by a liquid trapping method. a result, SO_3 concentration was 1,400 ppm at the position upstream of cyclone 16, whereas it was 280 ppm after cyclone 16. That is, 80% of the mists was removed by 15 cyclone 16.

[0049]

Mist particle size distribution was measured at the outlet of cyclone 16. Mists contained in the gas discharged from cyclone 16 had particle sizes substantially smaller than 1 µm. Mists having particle sizes of 1 µm or more were removed by cyclone 16. After the treating operation for a predetermined time, ejector 24 was dismantled and it was found by inspection that no corrosion took place at the interior of ejector 24 and no condensate was observed in piping 49 at the outlet side of ejector 24.

[0050]

5

10

In place of the aforementioned SF_6 -containing simulation gas, a NF_3 -containing simulation gas was used to conduct the same test as in the case of using the SF_6 -containing simulation gas. Nitric acid mists were smaller in particle sizes than sulfuric acid mists, and accordingly the removal efficiency of the mist removing apparatus was as low as 20-30%, but no corrosion, etc. were found to take place in the ejector as in the test with the SF_6 -containing simulation gas.

[0051]

embodiment of the present invention will be described below, referring to Fig. 9, where the same members as in embodiment of Fig. 1 are identified by the same reference numerals. PFC treating apparatus 1A is different from PFC treating apparatus 1 only in omission of cyclone 16 of Fig. 1. Accordingly, piping 47 connects the top of discharged gas washing column 13 directly to internal space 26 of ejector 24. In this embodiment, the discharged gas in discharged gas washing column 13 is sucked into piping 47 by the suction by ejector 24 and discharged into piping 49.

[0052]

In this embodiment, the structure is more simplified than PFC treating apparatus 1 due to the omission of cyclone 16. This embodiment is preferably applied to the case that the concentration of PFC to PFC

treating apparatus 1A is low and the amount of acid gas mists entrained in the discharged gas from discharged gas washing column 13 is small.

[0053]

5 When the concentration of PFC to the PFC treating apparatus is low, discharged gas washing column 13 may be omitted in the embodiment of Fig. 1, where piping 47 connected to cyclone 16 is connected directly to the space above liquid level 61 in discharged water 10 tank 12.

[0054]

In the semiconductor production plant, wafers with metallic wirings are etched in some case. example, in the semiconductor production plant shown in Fig. 10, wafers with metallic wirings are etched in etching chambers 68 and 69 of etching apparatus 67. large amount of attachable by-products originating from the metallic wirings are generated by the etching. Residual PFC containing the by-products, HF and SiF_6 are discharged from etching chambers 68 and 69 and fed, 20 together with N_2 gas fed to vacuum pumps 73A and 73B, to pretreating apparatus 82 packed with activated carbon. The attachable by-products are removed by pretreating apparatus 82. The discharged gas from pretreating apparatus 82 is led to PFC treating apparatus 1 through 25 piping 40. By removing the attachable by-products by pretreating apparatus in this manner, PFC can be efficiently decomposed by catalyst cartridge 3.

[0055]

In some case, a chlorine gas, a hydrogen chloride gas or a hydrogen bromide (HBr) gas is used as etching gas besides the PFC gas, where the chlorine gas, the hydrogen chloride gas or the hydrogen bromide gas is mixed with the PFC gas and fed to the etching chambers. Depending on the etching treatment, the chlorine gas, the hydrogen chloride gas or the hydrogen bromide gas is fed to the etching chambers after the etching by the PFC gas has been finished. Depending on the case, etching 10 treatment by the chlorine gas, the hydrogen chloride gas or the hydrogen bromide gas is carried out before the etching treatment by the PFC gas, where feeding of the chlorine gas, the hydrogen chloride gas or the hydrogen bromide gas to the etching chambers is carried out 15 before the feeding of the PFC gas. The chlorine gas, the hydrogen chloride gas and the hydrogen bromide gas are the same acid gases as HF.

[0056]

20 The case of feeding a chlorine gas and a PFC gas to etching chambers will be described below.

Discharged gas containing chlorine gas and PFC gas discharged from the etching chambers and the N₂ gas from vacuum pumps is fed to PFC treating apparatus 1 as shown in Fig. 1 through piping 40. Decomposition treatment of PFC in PFC treating apparatus 1 is carried out in the same manner as described in the embodiment of Fig. 1.

Behavior of the chlorine gas in PFC treating apparatus 1

will be described below.

[0057]

Simulation gas containing N₂ and 1% Cl₂ was fed to PFC treating apparatus 1. The Cl₂ gas was passed

5 through inlet packed column 8 and spray column 10 to reach reactor 2 through piping 42. The catalyst temperature was 750°C (simulation gas flow rate: 60 l/min.). The Cl₂ gas was substantially not removed in inlet packed column 8 and spray column 10. Air and

10 reaction water were fed to reactor 2 at 10 l/min. and 15 ml/min., respectively. The Cl₂ gas is oxidized by the catalyst in catalyst cartridge 3 to turn to a HCl gas by reaction shown by the following reaction equation (6).

[0058]

15 $2Cl_2 + 2H_2O \rightarrow 2HC1 + O_2$ (6)

The HCl gas is easily soluble in water and thus was absorbed into sprayed water in discharged gas washing column 13 and removed from the simulation gas. The simulation gas was discharged from discharged gas washing column 13 at a Cl₂ concentration of 100 ppm. That is, 99% of Cl₂ was removed thereby. No HCl was detected in the discharged simulation gas. No corrosion by the Cl₂ gas was found on ejector 24.

[0059]

25 [Effect of the Invention]

According to the present invention, the frequency of maintenance inspection of an apparatus for treating perfluorocompounds can be considerably reduced

and the operating rate of the apparatus for treating perfluorocompounds can be increased.

[Brief Description of Drawings]

[Fig. 1]

This is a structural diagram of an apparatus for treating perfluorocompounds according to one preferable embodiment of the present invention.

[Fig. 2]

This is a structural diagram of a

10 semiconductor production plant in which the present apparatus for treating perfluorocompounds of Fig. 1 is incorporated.

[Fig. 3]

This is a vertical cross-sectional view of a 15 cyclone shown in Fig. 1.

[Fig. 4]

This is a cross-sectional view along the line IV-IV of Fig. 3.

[Fig. 5]

This is a vertical cross-sectional view of ejector shown in Fig. 1.

[Fig. 6]

This is an enlarged cross-sectional view of zone VI of Fig. 5.

25 [Fig. 7]

This is a vertical cross-sectional view of discharged water tank shown in Fig. 1.

[Fig. 8]

This is a diagram showing evacuating characteristics of ejector of Fig. 7.

[Fig. 9]

This is a structural diagram of an apparatus for treating perfluorocompounds according to another preferable embodiment of the present invention.

[Fig. 10]

This is a structural diagram of another

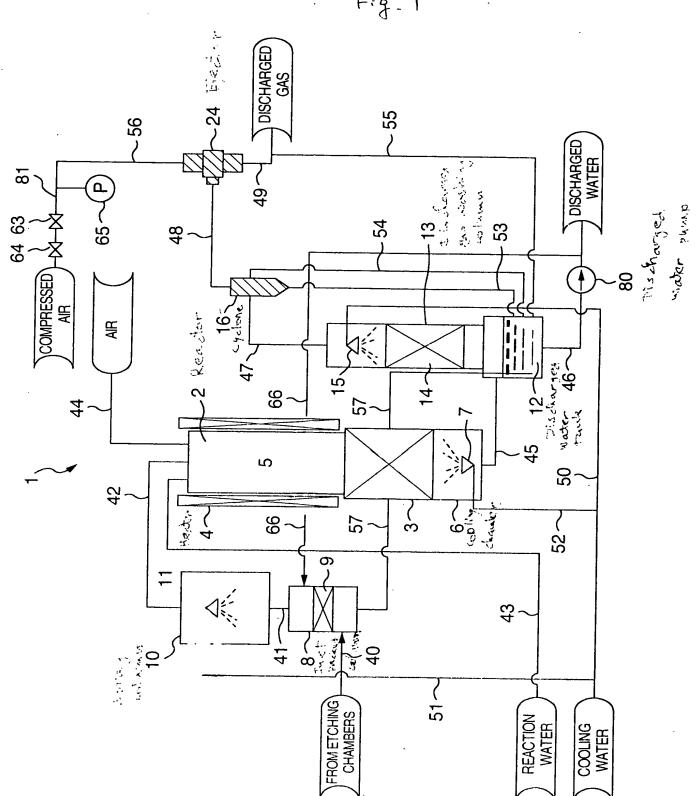
10 example of a semiconductor production plant in which the present apparatus for treating perfluorocompounds is incorporated.

[Description of Reference Numerals]

- 1: apparatus for treating perfluorocom-
- 15 pounds; 2: reactor; 3: catalyst cartridge; 4: heater 6: cooling chamber; 7, 11 and 15: sprays; 8: inlet packed column; 10: spray column; 12: discharged water tank; 13: discharged gas washing column; 16: cyclone; 19: lower compartment; 20: upper compartment;
- 20 24: ejector; 25: ejector body; 27: injection nozzle; 28: nozzle member; 29: injection member; 30: injection orifice; 34: ejection nozzle, 35: ejection passage; 46: discharged water piping; 50, 51 and 52: water feed pipes; 56: air feed pipe; 63: pressure
- 25 control value; 67 and 70: etching apparatuses; 73A, 73B,
 73C and 73D: vacuum pumps; 81: compressed air feeder;
 82: pretreating apparatus.

[Fig. 23

Fig-1



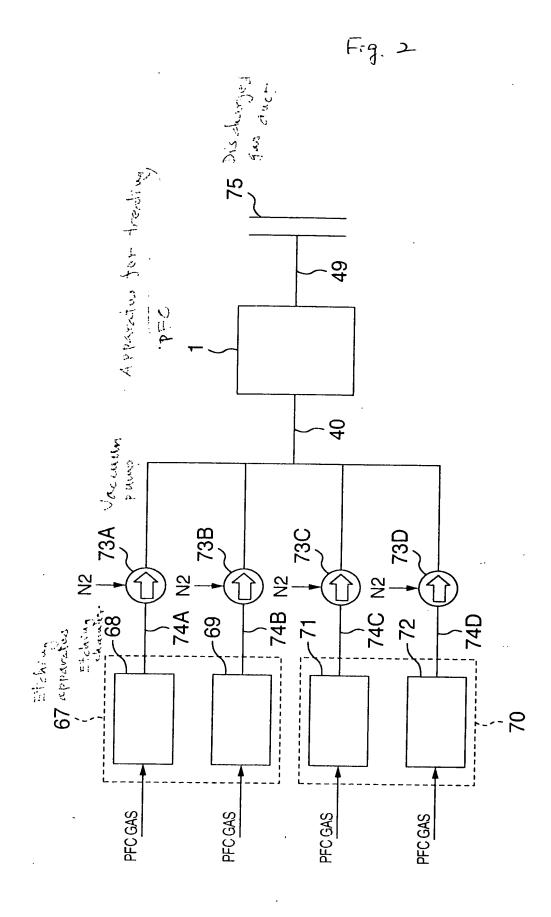
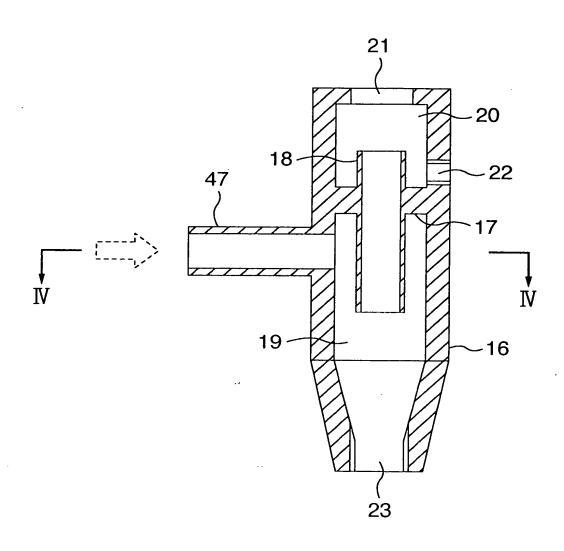
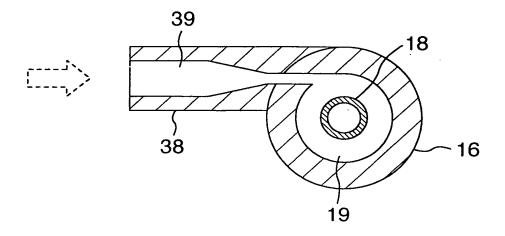


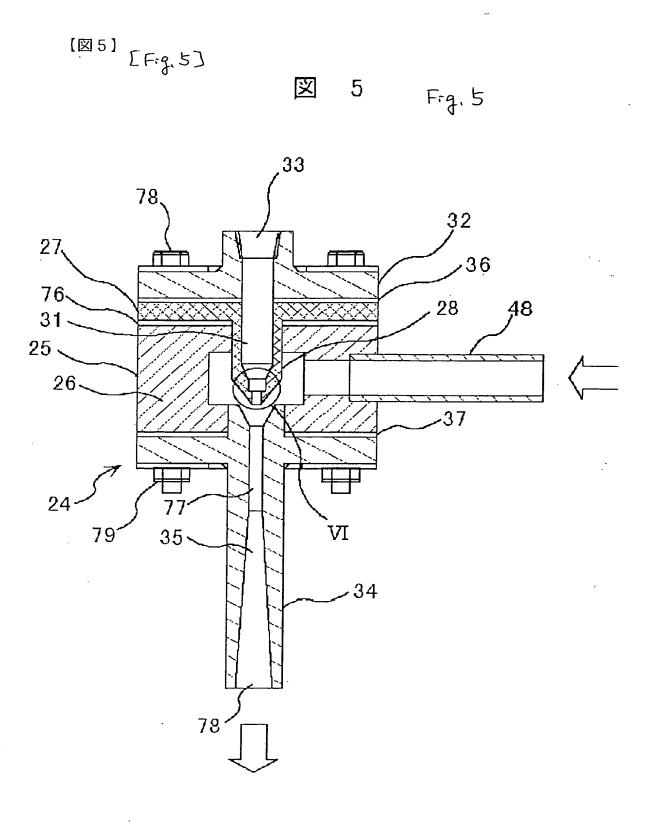
Fig. 3



.

Fig. 4

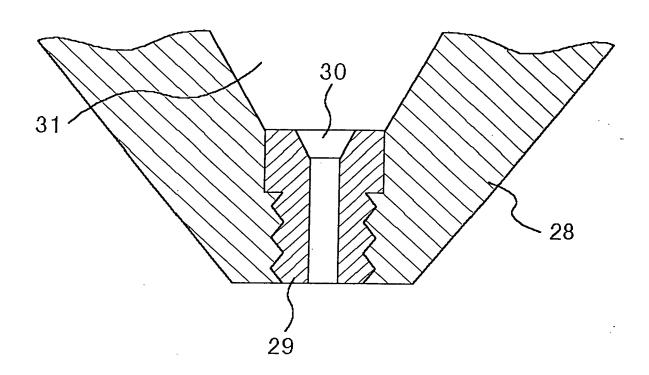




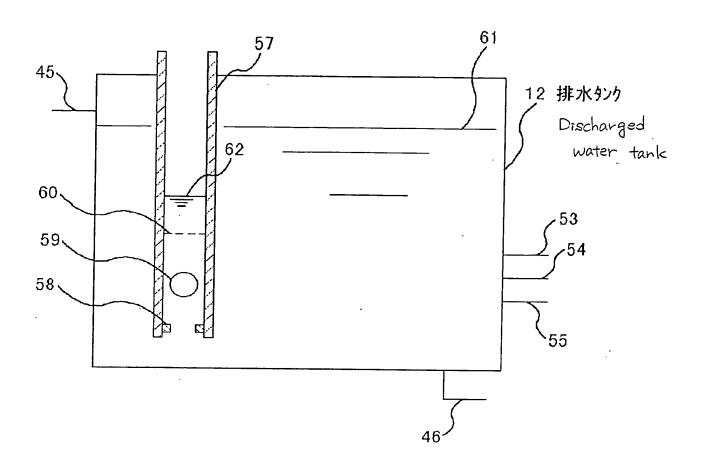
[图6] [Fig.6]

図 6

Fig. 6



[図7] [EFig.7] [図 7] Fig.7



LIFG. 8]

Fig. 8

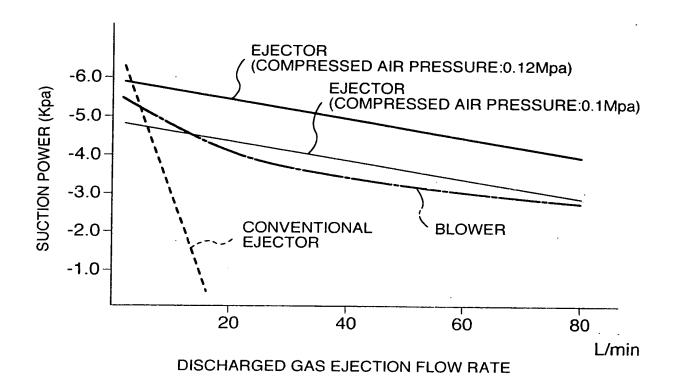
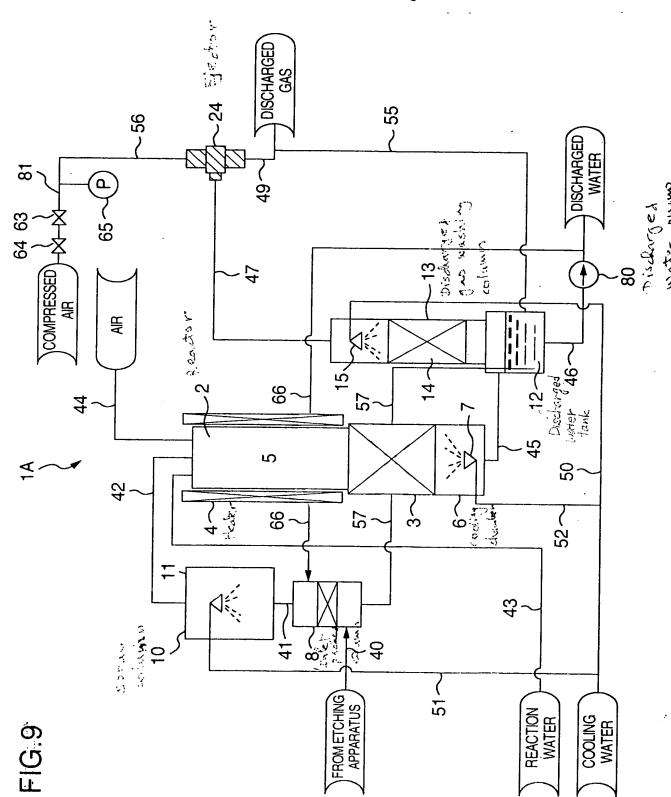
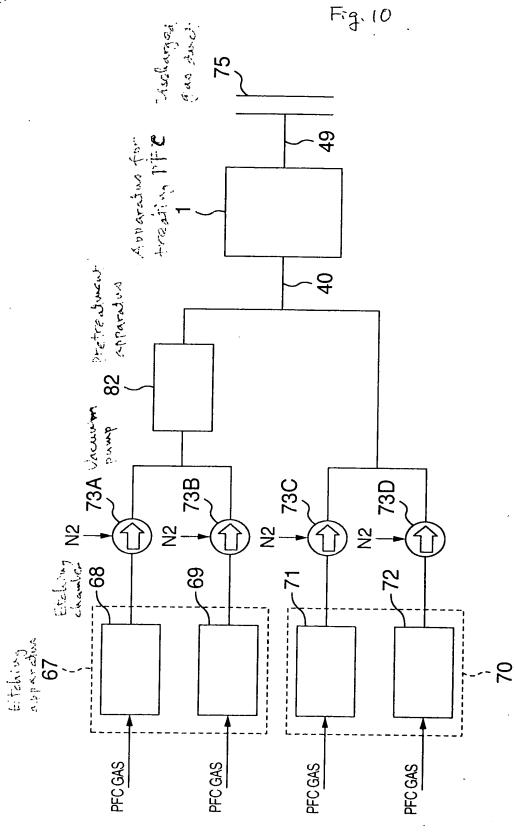


Fig. 9





[Title of Document] Abstract
[Abstract]

[Problem] To reduce the frequency of maintenance inspection of an apparatus for decomposing PFC.
[Solving Means] PFC contained in a discharged gas is decomposed in catalyst cartridge 3 packed with a catalyst containing 80% Al₂O₃ and 20% NiO. The discharged gas containing acid gases as a decomposition gas is cooled in cooling chamber 6 and led to discharged gas washing column 13, where the acid gases are removed. Mists of acid gases (SO₃ mists or NOx mists) entrained in the discharged gas are separed in cyclone 16.

Compressed air at about 0.1 Mpa is fed to ejector 24 through air feed pipe 56. The interior of ejector 24 is brought into a negative pressure state by the compressed air to suck the discharged gas from cyclone 16. Ejector 24 can reduce a frequency of maintenance inspection, as compared with a blower.

[Selected Drawing] Fig. 1